

**ENTWICKLUNG EINES NEUTRONENSTREUOFENS
FÜR TEMPERATUREN BIS 2300 K
UND
HOCHTEMPERATUR-STRUKTURUNTERSUCHUNGEN
AN ZIRKONIA ($\text{Zr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{O}_{1,85}$)**

Günter Lorenz

Disbui. München

1988



Entwicklung eines Neutronenstreuofens
für Temperaturen bis 2300 K
und
Hochtemperatur – Strukturuntersuchungen
an Zirkonia ($\text{Zr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{O}_{1,85}$)

Inaugural – Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
der Fakultät für Geowissenschaften der
Ludwig – Maximilians – Universität zu München

vorgelegt von
Günter Lorenz
aus Ulm

Abgabetermin der Arbeit: 11. Januar 1988

1. Berichterstatter: Prof. Dr. F. Frey
2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Schulz

Tag der mündlichen Prüfung: 25. März 1988



drucken + binden
gmbh
Schellingstraße 23
8000 München 40
☎ 089/28 44 45

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Einleitung	1
2.	Neutronenstreuofen	3
2.1	Mechanischer Aufbau	6
2.2	Kristallhalterung	7
3.	Zirkonia	11
3.1	Wissenschaftliche und technologische Bedeutung	11
3.2	Allgemeine Charakteristika	12
3.2.1	Vorkommen als Mineral	12
3.2.2	Polymorphismus und Phasenübergänge	13
3.2.3	Stabilisiertes und teilstabilisiertes Zirkonia	15
3.2.4	Strukturelle Probleme	15
3.2.5	Phasendiagramm des Systems $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$	21
3.3	Ziel der Messung	23
4.	Experimente, Messungen von Bragg – Intensitäten	24
4.1	Proben	24
4.2	Diffraktometer	25
4.2.1	Neutronendiffraktometer MAN I	25
4.2.2	Neutronenspektrometer MAN II	27
4.3	Messung von Bragg – Intensitäten	29
4.4	Korrektur der Rohdaten	30
4.5	Extinktion	34
5.	Auswertung der Braggintensitäten, Resultate	36
5.1	Theorie	36
5.2	Allgemeine Angaben zum Auswerteverfahren	39
5.3	Strukturmodelle	41
6.	Resultate	43

7.	Diskussion	65
7.1	Statische Ordnungen	65
7.2	Kinetisches Modell	68
8.	Diffuse Streuung und Fehlordnung	71
9.	Zusammenfassung	77
Anhang		78
A.	Technische Daten des Spiegelofens	78
B.	Strukturfaktorlisten	79
Literaturverzeichnis		87

1. Einleitung

Hochtemperaturuntersuchungen zur Strukturaufklärung kristalliner Festkörper unter den *tatsächlich* herrschenden Bedingungen sind unter mehreren Gesichtspunkten von hohem Interesse: Die thermodynamisch stabilen (Hochtemperatur-) Phasen einer Verbindung sind oftmals auch nicht durch schnelle Abkühlprozesse *einfrierbar*, insbesondere dann nicht, wenn die Verbindung eine nichtdiffusionskontrollierte Phasenumwandlung durchläuft. In vielen Fällen werden beobachtete Fehlordnungserscheinungen, wie beispielsweise Domänenbildung und Ausscheidungen, erst durch den Abkühlprozess verursacht und geben somit nicht das reale Bild des Kristallbaus der Hochtemperaturphase wieder. Dynamische Vorgänge und thermisch bedingte Fluktuationserscheinungen können ohnehin nur "in situ" studiert werden.

In situ Beobachtungen sind nicht nur in geowissenschaftlicher und physikalischer Hinsicht relevant, sondern auch in zunehmendem Maß für materialwissenschaftliche Aspekte. Dies wird am Beispiel der untersuchten Verbindung *Zirkonia* (ZrO_2) – einem der "High-Tech" Werkstoffe – ganz deutlich. Strukturelle Ordnungsvorgänge bei hohen Temperaturen und der Zusammenhang mit mechanischen oder elektrischen Eigenschaften (Ionenleitungsmechanismen) lassen sich keinesfalls an abgeschrecktem Probenmaterial studieren.

Strukturuntersuchungen bei hohen Temperaturen sind keine Routineexperimente, da geeignete *Streuöfen* kaum verfügbar sind. Streuöfen für diese Zwecke sollen einerseits ein homogenes Temperaturfeld um die Probe gewährleisten, andererseits für den benutzten Sondenstrahl nicht existent sein. Die Absorption und der Streuuntergrund des Ofens dürfen die Meßergebnisse nicht verfälschen. Dieser Zwiespalt ist vor allem bei Röntgenuntersuchungen problematisch. Neutronenstrahlen sind für solche Zwecke erheblich besser geeignet. Erst ein möglichst *untergrundfreier* Streuofen erlaubt die Vermessung diffuser Streuanteile. Für die Verwendung von Neutronen spricht die oftmals vernachlässigbare Absorption, die Unabhängigkeit der Streulänge vom Streuwinkel und die relativ einfachere

Datenerfassung bei Temperaturen ungleich der Raumtemperatur. Daneben bietet die Neutronen - Sonde den Vorteil, daß sich statische und dynamische Fluktuationserscheinungen und Umordnungsvorgänge über die Separation elastischer und unelastischer Streuanteile voneinander unterscheiden lassen.

Ziel der vorliegenden Arbeit war es, einen Neutronenstreuofen zu entwickeln, der Messungen bei Temperaturen bis zu 2200 K erlaubt. Untergrundarme Streukammern dieser Art waren bisher nicht verfügbar. Erste, rein elastische Messungen sollten an CaO-dotiertem, kubisch stabilisiertem Zirkonia (CSZ) durchgeführt werden. Insbesondere sollten über die Analyse von Temperaturfaktoren Aussagen über die Mobilität der Sauerstoffteilstruktur bei hohen Temperaturen, die effektiven Potentialverhältnisse und Diffusionspfade gewonnen werden. Beide Ziele konnten erreicht werden.

2. Neutronenstreuofen

Moderne Technologien verlangen immer genauere Kenntnisse über das Verhalten von Werkstoffen bei sehr hohen Temperaturen. Um Informationen – vor allem struktureller Art – über Materialien wie z.B. Keramiken oder hochtemperaturfeste Legierungen unter ihren Einsatzbedingungen zu erhalten, haben sich Röntgen- und Neutronenstreuexperimente bei hohen Temperaturen als geeignete Mittel erwiesen.

Auf verschiedenen Heiztechniken basierende Hochtemperaturapparaturen (induktiv oder mit Laser, Gasflammen oder Elektronenstrahlen beheizte Öfen, Spiegelöfen und vor allem widerstandsbeheizte Öfen) wurden dafür entwickelt; für Neutronenstreuexperimente wurden bisher nur Induktions- und indirekt beheizte Widerstandsöfen eingesetzt.

Grundlegende Arbeit auf dem Gebiet induktiv beheizter Streuofen wurde 1966 von Bowman et al. [1] bei Hochtemperatur-Kristallstrukturbestimmungen an Karbiden bis etwa 2700 K geleistet. Die induktive Heizmethode konnte sich jedoch wegen Störungen bei der Datenerfassung durch hochfrequente Einstreuungen in die Meßelektronik nicht durchsetzen.

Mit Elektronenstrahlheizung lassen sich Temperaturen über 3300 K erreichen, die beim Auftreffen des Elektronenstrahls auf die Probe entstehende Röntgenstrahlung muß durch die Wahl der Betriebsspannung auf niedrige Energien begrenzt werden und durch geeignete Maßnahmen abgeschirmt werden. Beispiele geben Holland [2], West [3] und Oleson [4].

Am weitesten verbreitet sind indirekt beheizte Widerstandsöfen. Eine Hochtemperaturapparatur mit einem dünnwandigen Wolfram-Heizelement wurde (1975) von Aldebert [5] beschrieben. Ähnliche Hochtemperaturstreuöfen wurden von Hutchings et al. [6] und Horiuchi [7] zum Studium der Sauerstoffunordnung bei hohen Temperaturen in Oxiden mit Fluoritstruktur (UO_2 , ThO_2 , ZrO_2) eingesetzt.

Aldebert weist in einem umfassenden Überblick über Streuöfen für sehr hohe Temperaturen [8] auf zwei entscheidende Punkte hin:

- Die Bestimmung der wahren Temperatur innerhalb der Streuzone mit Thermoelementen und Pyrometern bei Berücksichtigung thermischer Gradienten.
- Das chemische Reaktionsvermögen der Probe mit der Halterung und der umgebenden Atmosphäre.

Ein wesentlicher Teil der vorliegenden Arbeit war die Entwicklung eines Neutronenstreuofens für sehr hohe Temperaturen mit folgenden Leistungsmerkmalen:

- Der Streubeitrag des Ofens (diffuse Streuung, Pulverlinien) und die Absorption von Neutronenstrahlen sollen möglichst gering sein.
- Hohe Temperaturen sollen mit guter Langzeitkonstanz (mehrere Wochen) und Reproduzierbarkeit bei kleinen Temperaturgradienten im Streubereich mit nicht zu großer Betriebsleistung erreicht werden.
- Einkristallmessungen sollen durch geeignete Justierteilvorrichtungen möglich sein.

Ein zuerst gebauter Vakuumofen mit dünnen Graphitfolien (Sigraflex 0,2 mm) als Heizelement kann bei guter Temperaturkonstanz (besser als 1 K) mehrere Wochen bei 2200 K betrieben werden. Problematisch ist die durch das Graphit-Heizelement bedingte reduzierende Atmosphäre im Ofen. Aldebert [5] gibt einen Hinweis auf eine eventuelle Reduktion von Zirkonoxid beim Aufheizen in neutraler Atmosphäre mit einem unter dem Gleichgewichtsdruck liegenden Sauerstoffpartialdruck.

Aus diesem Grund wurde ein Ofen entwickelt, der ein Aufheizen des Zirkonia-Kristalls in oxidierender Atmosphäre (Luft) erlaubt. Die Konstruktion basiert auf einer von Eyer et al. [9] entwickelten Apparatur für Kristallzüchtexperimente im Spacelab.

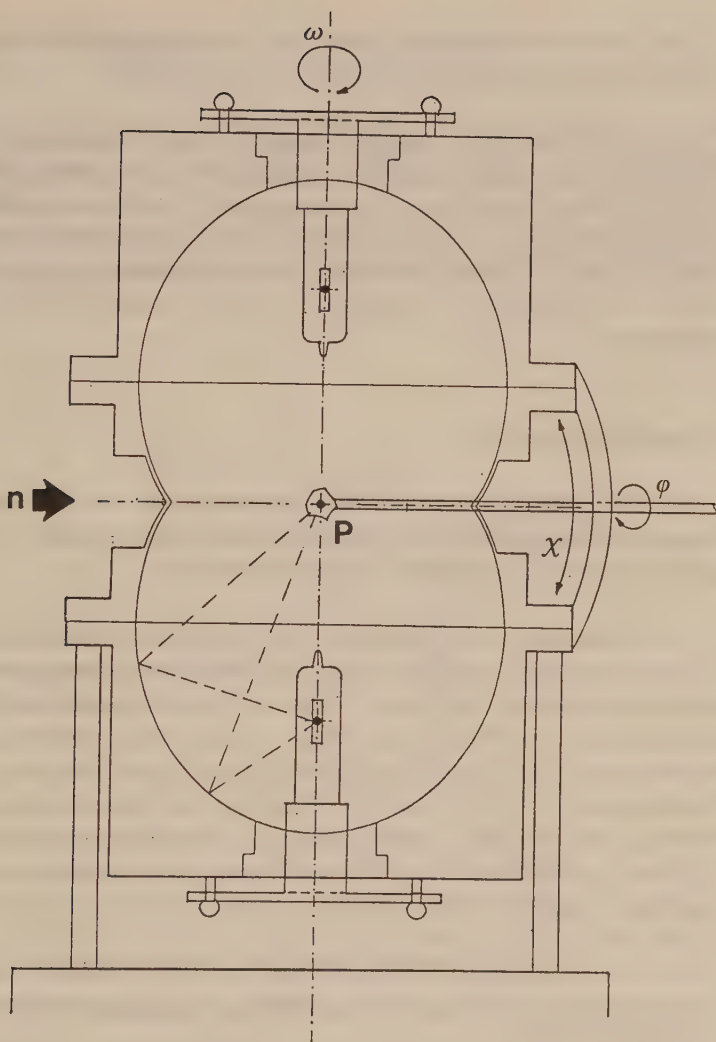


Abbildung 1: Schematischer Querschnitt durch den Spiegelofen. Der gesamte Ofen kann auf dem Drehteller des Diffraktometers um den Winkel ω gedreht werden. Der Neutronenstrahl n wird an der um die Winkel χ und φ schwenkbaren Probe P gebeugt.

Das Prinzip des Spiegelofens besteht darin, die geometrischen Eigenschaften eines geschlossenen Rotationsellipsoids auszunutzen:

Mit einem Heizelement in einem Brennpunkt eines elliptischen Spiegels wird die im zweiten Brennpunkt positionierte Probe geheizt. Aus Symmetriegründen werden zwei Spiegel verwendet, die großen Achsen der Rotationsellipsoide stehen senkrecht zu der durch einfallende und gestreute Neutronenstrahlen bestimmten Ebene (Streuebene), und die Probe ist im gemeinsamen Brennpunkt der beiden Spiegel angeordnet (Abbildung 1).

2.1 Mechanischer Aufbau:

Der Ofen besteht aus zwei Rotationsellipsoidhälften mit den Halbachsen $a=90$ mm und $b=80$ mm und einem Mittelteil der Höhe 82,5 mm aus einer Aluminium – Magnesium – Legierung (AlMg5).

Das auf Stützen auf der Ofengrundplatte ruhende untere Halbellipsoid trägt über einen Steg, an welchem auch die Kristallhalterung befestigt ist, das obere Halbellipsoid, der Mittelteil kann seitlich eingeschoben werden. Der Drehbereich des Ofens mit der Probe um eine Achse senkrecht zur Streuebene (ω -Achse des Diffraktometers) wird durch den Steg mit der Kristallhalterung um etwa 40° auf 320° eingeengt. Um Streustrahlung und Absorption möglichst klein zu halten, wurde die Wandstärke des Spiegelmitteilteiles in einem Bereich von 30 mm Höhe auf 1,5 mm reduziert, der minimale Durchmesser ist dort 140 mm.

Der Ofen wird mit einem Kreuzschlitten auf dem Drehteller eines Diffraktometers so montiert, daß die Drehachse und die großen Ellipsoidachsen zusammenfallen.

2.2 Kristallhalterung:

Die Kristallhalterung besteht aus der Justiereinrichtung und dem eigentlichen Kristallträger, einem seitlich in den Ofen hineinragenden Keramikrohr (Al_2O_3 , Durchmesser 4 mm) woran der Kristall auf einem Dreibein aus dünnen Al_2O_3 - Röhrchen (Durchmesser 1 mm) befestigt ist. Die Verbindungen werden mit einem Spezialzement auf ZrO_2 -Basis hergestellt.

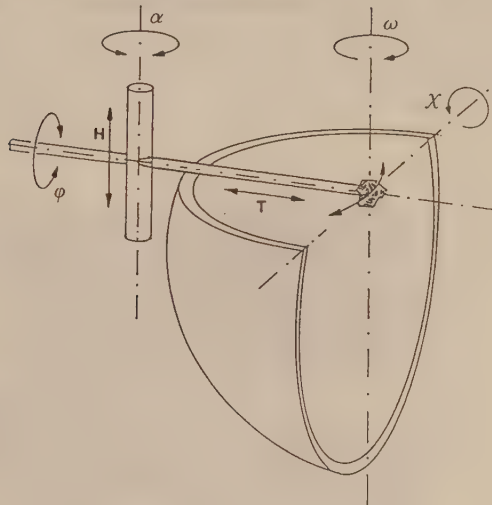
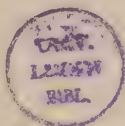


Abbildung 2: Justiermöglichkeiten am Spiegelofen. Durch Verschieben entlang H und T und Schwenken um α kann der Kristall in der Ofenmitte zentriert werden. Außerdem kann er um die Diffraktometerwinkel χ und φ geschwenkt werden.

Die Justiervorrichtung gestattet verschiedene Einstellmöglichkeiten. Um hohe Temperaturen und eine homogene Temperaturverteilung zu erreichen, muß der Kristall exakt im Ofenmittelpunkt im gemeinsamen Brennpunkt der beiden Ellipsoide positioniert werden. Dazu kann der Kristall in drei zueinander senkrechten Richtungen verschoben werden (Abbildung 2).



Der Ofen und damit der Kristall können mit einem Kreuzschlitten auf dem ω -Drehteller des Diffraktometers auf Primärstrahlmitte zentriert werden, sodaß Ofenmittelachse und ω -Achse koinzidieren. Durch Zwischenstücke wird der Ofen in der Höhe so montiert, daß Ofenmitte und Primärstrahlmitte zusammenfallen.

Ausgehend von den üblichen Bezeichnungen der Winkel bei einem Vierkreisdiffraktometer [10, 11], sind Schwenkmöglichkeiten des Kristalls um die φ - und χ -Achse vorgesehen (Abbildung 3).

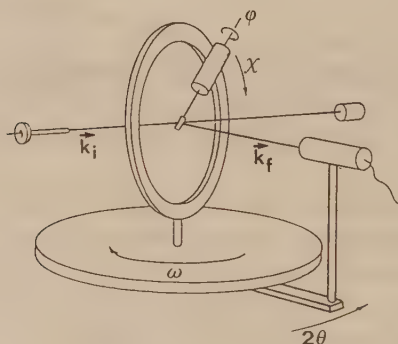


Abbildung 3: Diffraktometerwinkel: Der Primärstrahl k_i trifft auf die um die Winkel ω , χ und φ drehbare Probe. Der gebeugte Strahl k_f wird von dem um den Winkel 2θ schwenkbaren Zählrohr registriert.

In Euler-Geometrie entspricht eine Drehung um den Kristallträger einer Drehung um φ , der Drehbereich ist durch die Thermoelementzuleitungen auf $\pm 180^\circ$ begrenzt, die Einstellgenauigkeit mittels Stellschrauben beträgt etwa $\pm 0,03^\circ$.

Der Kristallträger kann um eine durch den Ofenmittelpunkt verlaufende, zur ω -Achse senkrecht stehende Achse um $\pm 14^\circ$ verkippt werden, dies entspricht einem Winkelbereich von χ von $90^\circ \pm 14^\circ$ bei einer Einstellgenauigkeit von etwa $\pm 0,02^\circ$.

In einer weiteren Ausbaustufe soll der Einstellbereich von χ vergrößert und die χ - und φ -Achse mit Schrittmotoren und Winkeldrehgebern versehen werden. Damit können dann rechnergesteuert verschiedene Streuebenen eingestellt werden und Messungen entlang beliebiger Geraden im reziproken Raum durchgeführt werden. Auch kann dann durch verschiedene Winkelscans die gewünschte Streuebene noch genauer einjustiert werden. Abbildung 4 zeigt in einer Teilansicht des geöffneten Spiegelofens die Kristallhalterung.

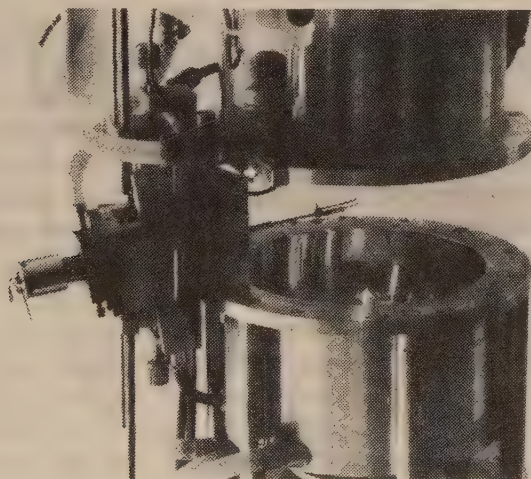


Abbildung 4: Teilansicht des Spiegelofens bei entferntem Mittelteil. Zwischen den beiden Spiegelhälften sieht man den auf dem Kristallträger befestigten Kristall. Er kann mit der Kristallhalterung (linke Bildseite) in der Höhe und in Richtung des Kristallträgers verschoben werden und um drei Achsen (entsprechend den Winkeln α , χ und φ) geschwenkt werden. Die Schläuche gehören zum Kühlwasserkreislauf für die Spiegel und Lampenfassungen.

Der Streubeitrag des Spiegelofens kann aus Leermessungen auf dem Gerät MAN I abgeschätzt werden. Die Messung mit dem Ofen erfolgte ohne Probenkristall, im Neutronenstrahl lagen der Spiegelmittelteil und der Kristallträger mit dem Thermoelement. Abbildung 5 zeigt die beiden Meßkurven, bei der Messung mit dem Ofen erkennt man neben einer geringfügigen Erhöhung des diffusen Untergrundes einzelne scharfe Linien. Die Indizierung der Linien ergab, daß es sich dabei um den Streubeitrag des Kristallträgers (Material: Al_2O_3) handelt.

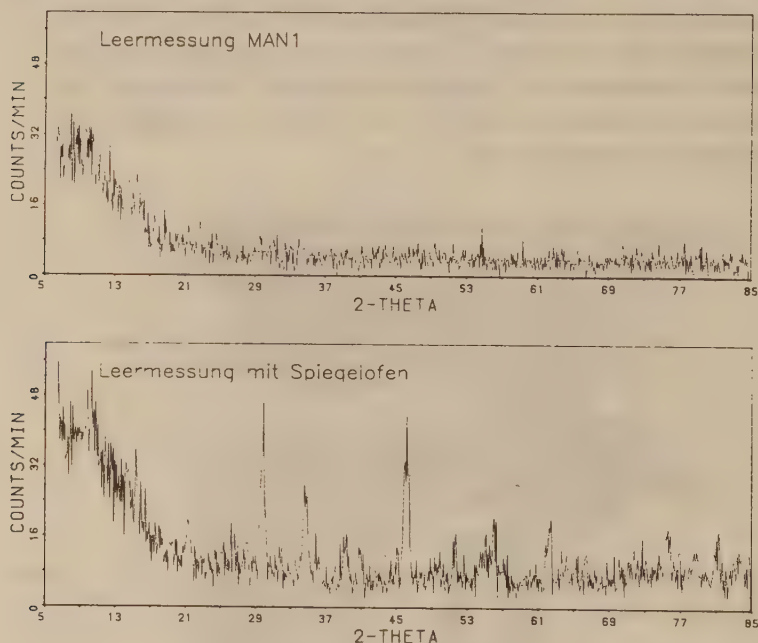


Abbildung 5: Leermessungen zur Ermittlung des Streubeitragdes des Spiegelofens.

Die Beiträge des Spiegelmittelteils und des Thermoelements sowie die Absorption der Neutronenstrahlen bleiben vernachlässigbar klein. Die Gerätekonfiguration entspricht der im Kapitel 4.2.1 beschriebenen Anordnung.

3. Zirkonia

3.1 Wissenschaftliche und technologische Bedeutung

Umfangreiche wissenschaftliche und technologische Untersuchungen in den letzten Jahrzehnten machten Zirkonia (ZrO_2) zu einem vielseitigen und sehr wichtigen Werkstoff. Die enge Verknüpfung der thermischen, mechanischen, elektrischen und optischen Eigenschaften mit der atomaren Struktur und der Mikrostruktur, mit Gitterbaufehlern, Phasenübergängen und den Verarbeitungsmethoden wurde eingehend erforscht. In einer Übersicht beschrieb Subbarao [13] neben der historischen Entwicklung die Eigenschaften und wichtige Anwendungen von Zirkonia. Der Anwendungsbereich erstreckt sich vom tonnenweisen Einsatz als hochfeuerfestes Material über die Verwendung als Festkörperelektrolyt bei hohen Temperaturen bis zum Edelsteinersatz in der Schmuckindustrie.

Den keramiktypischen, vorteilhaften Eigenschaften von Zirkonia wie der sehr hohen Temperaturbeständigkeit, dem ausgezeichneten Verschleißwiderstand, der großen chemischen Stabilität, der hohen Festigkeit und Härte und dem niedrigen spezifischen Gewicht stehen nachteilige Eigenschaften gegenüber wie die mangelnde Reproduzierbarkeit der Werkstoffkennwerte, die geringe Temperaturwechselbeständigkeit, die niedrige Bruchzähigkeit und die Sprödigkeit des Materials [14, 15].

Die mechanischen Eigenschaften des keramischen Werkstoffes ZrO_2 konnten durch eine Stabilisierung der kubischen Hochtemperaturphase (CSZ) durch den teilweisen Ersatz des Zr^{4+} Ions mit niederwertigeren Kationen (z. B. Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+}) wesentlich verbessert werden. Die erhöhte Festigkeit und Temperaturwechselbeständigkeit erlauben den Bau moderner Glasschmelzanlagen [16], den Einsatz in Stahlwerken für Zieh-
düsen, Pfannenauskleidungen, Schieberverschlüsse und Blaslanzen mit Verschleißteilen aus ZrO_2 , die gegenüber anderen Materialien die zehnfache Standzeit aufweisen. Teilstabilisiertes Zirkonia (PSZ) besitzt eine geringere Sprödigkeit, bei umwandlungsverstärktem oder whiskerverstärktem Material ist die Bruchzähigkeit erhöht, und man kann eine bei

Keramiken bisher unbekannte Elastizität erreichen [17], was sogar die Herstellung von temperaturbeständigen Federungselementen aus Keramik ermöglicht. Neue Entwicklungen im Motorenbau [18] setzen Formteile aus Zirkonia und anderen keramischen Werkstoffen beispielsweise für Zylinderkopfplatten, Ventile und temperaturfeste Lager ein. Durch Plasmaspritzen beschichtete Teile (Turbinenschaufeln, Kolbenböden, Brennraumauskleidungen) zeigen erhöhte Haltbarkeit.

Die Ionenleitfähigkeit bei höheren Temperaturen erschließt viele wichtige Anwendungen. Bereits um die Jahrhundertwende fand Nernst [19] eine hohe Sauerstoffionenleitfähigkeit in Y_2O_3 stabilisiertem ZrO_2 bei erhöhten Temperaturen. Die nach ihm benannten Nernstbrenner (Nernststifte) sind eine klassische Strahlungsquelle für spektroskopische Messungen im kurz- und mittelwelligen Ultrarot.

Die Energieumwandlung in Hochtemperatur-Brennstoffzellen [20], Laboröfen für Temperaturen bis 2200 K [21] und Sensoren [22] zur Kontrolle des Sauerstoffpartialdruckes in Glas- und Metallschmelzen und zur Überwachung von industriellen Feuerungsanlagen und Abgasen von Verbrennungsmotoren (λ -Sonde) sind nur einige weitere Beispiele aus der Vielzahl der Anwendungsmöglichkeiten dieses Festkörperelektrolyten.

Der hohe Brechungsindex des kubisch stabilisierten Zirkonia erlaubt die Verwendung als Diamantimitation. Nassau [23] schätzte die Jahresproduktion von geschliffenen Zirkonia-Steinen im Jahre 1977 auf etwa 12 Tonnen, dies entspricht ungefähr 60 Millionen Karat.

3.2 Allgemeine Charakteristika

3.2.1 Vorkommen als Mineral

Zirkoniumdioxid tritt in der Natur als monoklin kristallisierendes Mineral mit dem Namen Baddeleyit auf. Mit einem Anteil von 0,02% bis 0,03% in der Erdkruste [13] kommt es häufiger vor, als viele Erze.

Die Hauptvorkommen liegen in Brasilien (Jakupiranga), im Carbonatit von Phalabora (Transvaal, Südafrika), auf den Edelsteinseifen Ceylons (Rakwana), am Vesuv, in Montana (USA) und in der Republik Kongo [24].

3.2.2 Polymorphismus und Phasenübergänge

Reines ZrO_2 tritt polymorph in drei Modifikationen auf. Die bei hohen, mittleren und niedrigen Temperaturen stabilen Phasen besitzen kubische (k), tetragonale (t) und monokline (m) Symmetrie und können von der idealen flächenzentrierten kubischen Fluorit-Struktur abgeleitet werden. Die Raumgruppen der drei Phasen sind bekannt (k : $Fm\bar{3}m$, t : $P4_2/nmc$, m : $P2_1/c$), und der Phasenübergang $m \Rightarrow t$ wird allgemein als martensitisch angenommen [13].

Die unterhalb 1423 K stabile *monokline* Phase kann als Verzerrung der kubischen Fluorit-Struktur beschrieben werden, mit dem signifikanten Unterschied, daß das Zr^{4+} Ion hier siebenfach koordiniert ist (Abb. 6).

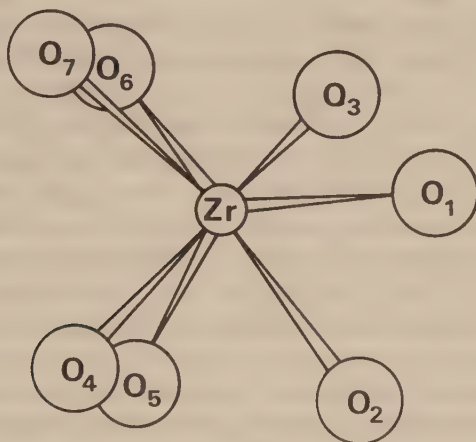


Abbildung 6: Die Koordination des Zr^{4+} -Ions in monoklinem ZrO_2 .

Abstände: $\text{Zr}-\text{O}_1=2,057 \text{ \AA}$, $\text{Zr}-\text{O}_2=2,163 \text{ \AA}$, $\text{Zr}-\text{O}_3=2,051 \text{ \AA}$,
 $\text{Zr}-\text{O}_4=2,189 \text{ \AA}$, $\text{Zr}-\text{O}_5=2,220 \text{ \AA}$, $\text{Zr}-\text{O}_6=2,151 \text{ \AA}$,
 $\text{Zr}-\text{O}_7=2,285 \text{ \AA}$. (Nach Steele & Fender [35]).

Die Struktur wurde unter anderem von McCullough und Trueblood [25] an natürlich vorkommendem Baddeleyit und von Smith und Newkirk [26] an synthetischem ZrO_2 durch Röntgenbeugung bestimmt.

Der martensitische Phasenübergang $m \Rightarrow t$ ist destruktiv, durch die dabei auftretende Volumenzunahme von mehreren Prozent [27] zerspringen größere ZrO_2 -Kristalle beim Aufheizen über die Übergangstemperatur. Der Phasenübergang in der Gegenrichtung, $t \Rightarrow m$ findet bei niedrigeren Umwandlungstemperaturen zwischen 1120 K und 1270 K statt.

Bei höheren Temperaturen ist das Zr^{4+} Ion achtfach koordiniert, zuerst in der zwischen 1423 K und 2643 K stabilen *tetragonalen* Phase, wo die Sauerstoffionen von den $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ Lagen der idealen Fluoritstruktur verschoben sind. Teufer [28] zeigte, daß jedes Zirkonatomb von acht Sauerstoffen umgeben ist, vier in einem Abstand von 2,455 Å und die anderen vier im Abstand von 2,065 Å.

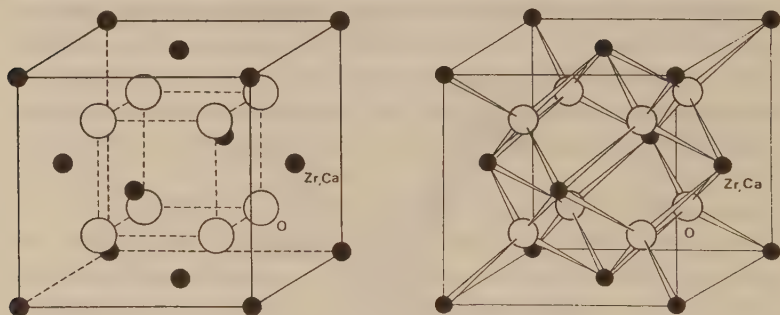


Abbildung 7: Die Kristallstruktur von kubischem ZrO_2 (Fluoritstruktur).

Die *kubische* Phase ist stabil von 2643 K bis zum Schmelzpunkt bei 2983 K [29] und wurde von Smith und Cline [30] mittels Röntgenbeugung entdeckt. Die Struktur entspricht der Fluoritstruktur, die Zirkonatome auf den Lagen $4a (0,0,0) + \text{fcc-Translationen}$ sind hexaedrisch von den Sauerstoffatomen in $8c (\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}), (\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}) + \text{fcc-Translationen}$ umgeben und jedes Sauerstoffatom tetraedrisch von vier Zr-Atomen (Abbildung 7).

3.2.3 Stabilisiertes und teilstabilisiertes Zirkonia

Die Übergangstemperaturen ($m \Rightarrow t$ und $t \Rightarrow k$) werden durch den Zusatz von CaO , MgO , Y_2O_3 und anderen Oxiden erniedrigt. Die kubische Phase (CSZ, Fluorit-Typ) kann durch ausreichende Dotierung über einen weiten Temperaturbereich stabilisiert werden. Teilstabilisiertes Zirkonia (PSZ), eine Mischung von kubischem und monoklinem oder tetragonalem ZrO_2 , erhält man durch eine geringere Dotierung als zur vollständigen Stabilisierung nötig ist oder durch eine definierte Wärmebehandlung des vollstabilisierten ZrO_2 . Der Einbau von Zusatzelementen erniedrigt nicht nur die Übergangstemperaturen, sondern auch den linearen thermischen Ausdehnungskoeffizienten des zweiphasigen Materials und auch den mit dem Phasenübergang verbundenen Volumensprung. Der kleinere Ausdehnungskoeffizient ergibt eine bessere Temperaturwechselbeständigkeit als bei reinem (m) oder vollstabilisiertem (k) Zirkonia.

3.2.4 Strukturelle Probleme

Wagner [31] schlug für voll stabilisiertes Zirkonia ein Defekt-Fluoritgitter vor, worin ein Teil der Sauerstofflagen nicht besetzt ist, um die Elektroneutralität zu gewährleisten. Hund [32] verglich gemessene und berechnete Dichten von CaO -stabilisiertem Zirkonia und fand eine statistische Besetzung der Kationenlagen mit Ca^{2+} und Zr^{4+} Ionen. Der Ladungsausgleich erfolgt durch Sauerstoffleerstellen mit der gleichen Konzentration wie die der Ca^{2+} Ionen. Die Bestätigung dieser Defektstruktur wurde unter anderem von Tien und Subbarao [33] mit Röntgenmethoden erbracht. Die Defektstruktur und -konzentration werden hauptsächlich von der Menge des zugesetzten Oxids bestimmt und sind nach Subbarao [13] weitgehend unabhängig von der Temperatur und der umgebenden Atmosphäre.

Carter und Roth [34] beobachteten bei Neutronenstreuexperimenten diffuse Streuphänomene und verbotene Reflexe und nahmen daraufhin an, daß CaO -stabilisiertes Zirkonia in der fehlgeordneten Hochtemperaturform im Mittel die kubische Fluoritstruktur besitzt – mit einer

Verschiebung der Sauerstoffionen aus den idealen Anionenlagen – und daß im geordneten Zustand bei niedrigeren Temperaturen ($<1300\text{ K}$) die Sauerstoffionen sich kooperativ im Sauerstoff-Teilgitter ordnen. Sie untersuchten getemperte und abgeschreckte Proben und kamen zu folgenden Ergebnissen:

Im fehlgeordneten Sauerstoffteilgitter bei etwa 1600 K wird jede Sauerstofflage der Fluoritstruktur durch vier äquivalente Lagen ersetzt, die entlang der Kation-Sauerstoffbindungen parallel $\langle 111 \rangle$ verschoben und von den Sauerstoffionen statistisch besetzt sind. Die mittleren Verschiebungen von $\Delta/a \approx 0,04$ bleiben im Phasenfeld von $9,8$ bis $19,0\text{ Mol\% CaO}$ im wesentlichen konstant.

Bei etwa 1273 K wird ein Ordnungs-Unordnungsübergang beobachtet: Die Sauerstofflagen sind nicht länger statistisch besetzt, durch kooperative Bewegungen der Sauerstoffionen in $\langle 111 \rangle$ -Richtungen und durch Kationenmigration entstehen geordnete Bereiche (Abbildung 8). Die Kinetik dieser Ordnungsvorgänge scheint wegen der geringen Kationenbeweglichkeit in der Fluoritstruktur bei gemäßigten Temperaturen sehr langsam zu sein. Um den geordneten Zustand zu erreichen, mußten die Proben bis zu 2200 Stunden bei $\approx 1300\text{ K}$ getempert werden. Der Ordnungs-Unordnungsübergang bedingt keine wesentliche Änderung der Gitterparameter oder der Intensitäten der kubischen Braggreflexe, welche die Lageparameter bestimmen.

Der Ordnungsvorgang ergibt neue Braggreflexe, die durch die flächenzentrierte kubische Fluoritstruktur nicht erlaubt sind. Carter und Roth beobachteten diese *verbotenen* Reflexe in Neutronenbeugungsbildern von Einkristallen und von Pulverproben und in Röntgen-Einkristallaufnahmen. Das auffälligste Merkmal dieser Defektstruktur ist, daß – obwohl die Kationen die idealen Fluoritlagen besetzen – die Sauerstoffkoordination um die Kationen in hohem Maß verzerrt ist, ähnlich der Koordination in monoklinem ZrO_2 . Die Abstände Zr-O sind in fehlgeordnetem und geordnetem CSZ und in monoklinem ZrO_2 vergleichbar groß.

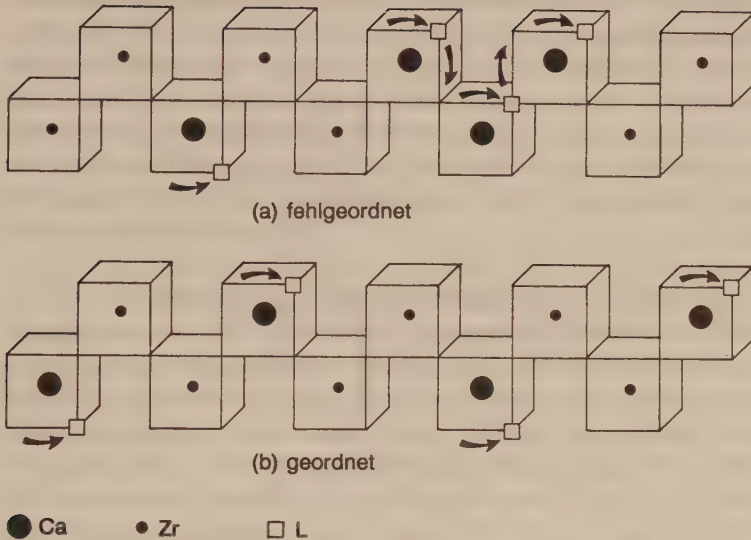


Abbildung 8: Defektstruktur und Leerstellentransport in CaO-stabilisiertem Zirkonia (schematisch) im fehlgeordneten (oben) und geordneten (unten) Zustand. Die Sauerstoffionen liegen auf den Ecken der Würfel (nach Carter & Roth [34]).

Begleitend zu den strukturellen Untersuchungen studierten Carter und Roth die Sauerstoffionenleitfähigkeit als Funktion der Temperatur und der Zusammensetzung. In Übereinstimmung mit früheren Arbeiten bestätigten sie das Maximum der Leitfähigkeit im kubischen Phasenfeld bei etwa 14 Mol% CaO und die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Zusammensetzung. Außerdem beobachteten sie parallel zum Ordnen des Sauerstoffteilgitters eine Abnahme der Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur.

Im Gegensatz zu ihren Ergebnissen fanden Steele und Fender [35] bei Neutronenstreuexperimenten eine Verschiebung der Sauerstoffionen entlang $\langle 100 \rangle$ Richtungen in fehlgeordnetem Zirkonia. Ihre Strukturverfeinerungen lieferten die besten Ergebnisse für ein Modell mit

Relaxationen der Sauerstoffionen in $\langle 100 \rangle$ Richtungen um die Leerstellen (Abbildung 9).

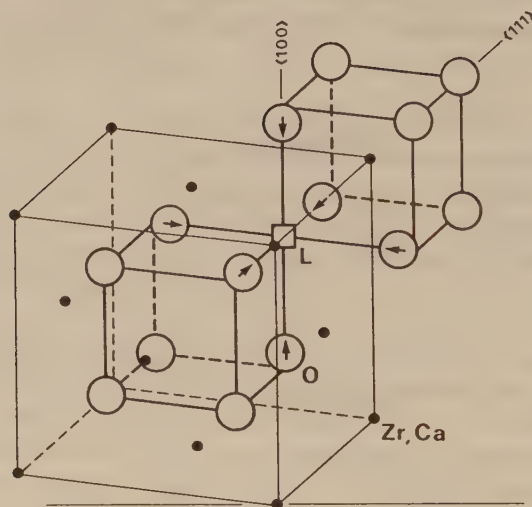


Abbildung 9: Teil der Fluoritstruktur mit den Relaxationen der O^{2-} -Ionen parallel $\langle 100 \rangle$ um eine Sauerstoffleerstelle L (nach Steele & Fender [35]).

Allpress und Rossel [36] erklärten die in Elektronenbeugungsbildern neben den Braggreflexen der Fluoritstruktur beobachtete diffuse Intensität im System $CaO-ZrO_2$ durch eine Struktur aus kohärenten Mikrodomänen mit einer Größe von $\approx 30 \text{ \AA}$, die in zwölf verschiedenen Orientierungen in der kubischen Matrix eingebettet sind. Innerhalb jeder Domäne ist die Struktur geordnet und entspricht der $CaHf_4O_9$ Struktur (ϕ_1 Phase). Einen Hinweis auf eine Verschiebung der Anionen aus ihren Lagen konnten sie jedoch nicht finden. Die beiden im System ZrO_2-CaO auftretenden, geordneten Phasen ϕ_1 ($CaZr_4O_9$, monoklin) und ϕ_2 ($Ca_6Zr_{19}O_{44}$, rhomboedrisch) wurden von Michel [37] beschrieben.

Das Mikrodomänenmodell wurde von Hudson und Moseley [38] unterstützt. Sie führten elektronenmikroskopische Untersuchungen an getemperten Zirkonia-Proben durch und zeigten, daß die Intensität der diffusen Streuung mit zunehmendem CaO-Gehalt wächst und die Intensität der zusätzlichen (*verbotenen*) Reflexe abnimmt. Sie beschreiben das Auftreten von kohärenten Mikrodomänen (30–100 Å) von CaZr_4O_9 und intragranulare Ausscheidungen von monoklinem ZrO_2 in einer kubischen Matrix als Folge von Alterungsprozessen.

Faber, Müller und Cooper [39] fanden aufgrund von Neutronenstreuexperimenten an CaO-stabilisiertem, getempertem Zirkonia eine Verschiebung der Sauerstoffionen ($\Delta/a \approx 0,044$) aus den idealen Fluoritpositionen unterhalb des Ordnungs-Unordnungsüberganges. Ein Modell mit einer Umordnung des Sauerstoffteilgitters durch eine interne (110) Scherung, wobei jedes Sauerstoffion parallel oder antiparallel zu einer $\langle 100 \rangle$ Richtung verschoben ist (Abbildung 10), ergab quantitative Übereinstimmung ihrer gemessenen und berechneten Daten.

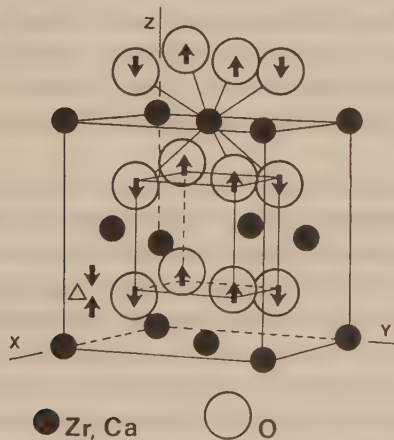


Abbildung 10: Einheitszelle der kubisch flächenzentrierten Fluoritstruktur. Durch die Verschiebung der Sauerstoffionen aus den idealen Fluoritlagen in Richtung der Pfeile erfolgt eine interne (100)-Scherung und damit eine tetragonale Verzerrung des Gitters (nach Faber et al. [39]).

Die integrierten Röntgenintensitäten der Braggreflexe von CaO-dotierten, fehlgeordneten Zirkoniaeinkristallen wurden von Morinaga, Cohen und Faber [40] gemessen. Ihre Strukturverfeinerungen ergaben eine Verschiebung der Sauerstoffionen ($\Delta/a \approx 0,05$) entlang $\langle 100 \rangle$ Richtungen aus ihren idealen Lagen. Eine Überprüfung der gewichteten R-Werte mit dem Signifikanztest nach Hamilton [41] zeigte, daß die von Carter und Roth [34] vorgeschlagenen Verschiebungen der O^{2-} Ionen in $\langle 111 \rangle$ Richtungen in CaO-stabilisiertem Zirkonia mit hoher Wahrscheinlichkeit (95 %) nicht auftreten. Diese Aussage konnten sie durch Differenzfouriersynthesen erhärten.

Aus einer Analyse der diffusen Röntgenintensitäten in zwei weiteren Arbeiten [42, 43] schlossen sie, daß die diffuse Streuung sowohl von Verschiebungen der Ionen – vor allem der Sauerstoffionen – aus den Lagen der gemittelten Struktur, wie auch von Bereichen mit lokaler Ordnung verursacht wird. Im Gegensatz zum Modell von Allpress et al. [36], wonach diese nahgeordneten Bereiche Ausscheidungen der ϕ_1 Phase sind, zeigten ihre Ergebnisse, daß die Sauerstoffleerstellen zur Paarbildung mit den stabilisierenden Kalziumionen neigen, sodaß die Wechselwirkungen zwischen Ca^{2+} Ionen und Leerstellen hauptsächlich Wechselwirkungen nächster Nachbarn sind, wogegen in der ϕ_1 -Phase das Ca^{2+} Ion zweitnächster Nachbar zu einer O^{2-} Leerstelle ist.

Butler, Catlow und Fender [44] überprüften die beiden vorgeschlagenen Modelle der Defektstruktur von stabilisiertem Zirkonia durch theoretische Berechnungen. Sie zeigen, daß die Energien für die Fehlstellenkomplexbildung der Kalziumionen mit den Sauerstoffleerstellen nach Morinaga et al. [42] und für die Bildung von Mikrodomänen nach Allpress et al. [36] fast gleich sind. Ihre Berechnungen legen nahe, daß sowohl Punktdefekte wie auch Mikrodomänen auftreten, wobei die Punktdefekte bei niedriger Dotierung und höheren Temperaturen vorherrschen.

Der Einfluß des Ionenradius und der Konzentration des Dotierungselements auf die Leitfähigkeit von stabilisiertem Zirkonia wurde von Catlow [45] theoretisch betrachtet. Er untersuchte die Abhängigkeit der

Ionenleitfähigkeit von der Konzentration des Stabilisierungselementes und fand, daß die beobachteten Leitfähigkeitsdaten nicht durch die Bildung von Mikrodomänen erklärt werden können.

Shih – Ming Ho [46] beschrieb den Stabilisierungsprozess bei dotiertem Zirkonia aus *kristallchemischer* Sicht. Da das Zr^{4+} Ion bei hoher Ladung nur einen kleinen Ionenradius (0,79 Å) hat, nahm er an, daß die Bindung nicht rein ionar ist, sondern einen beträchtlichen kovalenten Anteil besitzt. Dies kann ein Grund sein, warum das Zr – Atom sowohl in der monoklinen Phase wie auch in der kubisch stabilisierten Phase die Koordinationszahl 7 bevorzugt. In einem kubisch stabilisiertem Mischkristall werden normalerweise die Dotierungskationen, die meist größer als das Zr^{4+} Ion sind, die achtfach koordinierten Lagen besetzen und die siebenfach koordinierten Lagen den Zr^{4+} Ionen überlassen. Shih – Ming Ho setzte dabei voraus, daß die Kationenlagen der Fluoritstruktur voll besetzt und alle O^{2-} Ionen vierfach koordiniert sind. Mit zunehmender Konzentration des zugefügten Oxids (z.B. CaO) steigt auch die Zahl der Sauerstoff – Leerstellen und der siebenfach koordinierten Zirkonatome, bis dann bei 20 Mol% CaO alle Zr^{4+} Ionen siebenfach koordiniert sind.

3.2.5 Phasendiagramm des Systems ZrO_2 – CaO

Die Phasendiagramme der binären Systeme wurden im Detail von Stubican et al. [47] beschrieben. In einer Revision des Phasendiagramms für das System ZrO_2 – CaO für Temperaturen oberhalb 1273 K geben Hellmann und Stubican [48] an, daß die eutektoidale Zersetzung des kubischen Mischkristalls bei 1413 ± 40 K und $17,0 \pm 0,5$ Mol% CaO stattfindet. Marder et al. [49] untersuchten Ausscheidungsvorgänge im System ZrO_2 – CaO und fanden das Eutektoid bei 1273 K und 15 Mol% CaO (Abbildung 11). Die Diskrepanz läßt sich damit erklären, daß die oben beschriebenen Ordnungsvorgänge nur sehr langsam ablaufen und es deshalb sehr schwierig ist, ein thermodynamisches Gleichgewicht zu erhalten, sodaß unterschiedliche Untersuchungsbedingungen leicht verschiedene Ergebnisse liefern können.

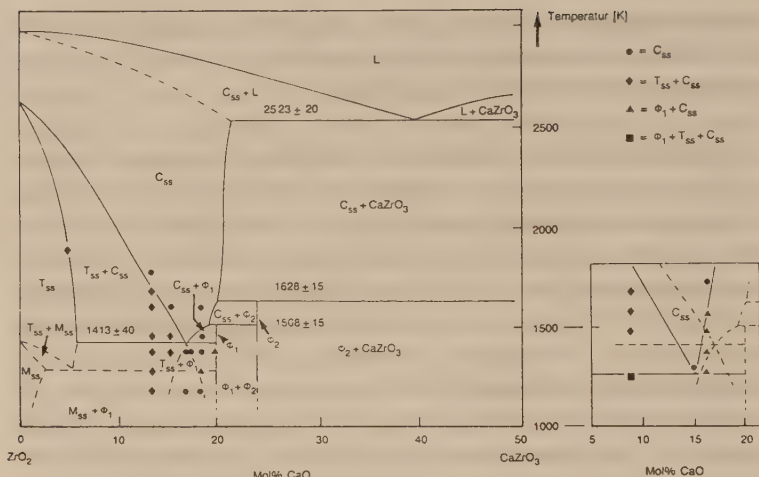


Abbildung 11: Teil des Phasendiagramms für das System ZrO_2 -CaO. Die monokline Φ_1 Phase (CaZr_4O_9) tritt oberhalb 20 Mol% CaO auf und ist oft ein Vorläufer der rhomboedrischen Φ_2 Phase ($\text{Ca}_6\text{Zr}_{19}\text{O}_{44}$) bei 24 Mol% CaO. C_{55} , T_{55} und M_{55} bezeichnen die Stabilitätsbereiche der kubischen, tetragonalen und monoklinen Mischkristalle (nach Hellmann und Stubican [48]). Der Ausschnitt rechts zeigt die abweichenden Ergebnisse von Marder et al. [49].

Hangas, Mitchell und Heuer [50] tempernten kubische Zirkoniaeinkristalle mit 16–20 Mol% CaO bei 1470 K, um die Ausscheidung geordneter, intermediärer Phasen vom Fluorittyp zu studieren. Bei Kristallen mit 18–20 Mol% CaO beobachteten sie Ausscheidungen der monoklinen Φ_1 Phase (CaZr_4O_9) in der kubischen Matrix. Die Φ_2 Phase ($\text{Ca}_6\text{Zr}_{19}\text{O}_{44}$) war bei Kristallen mit mehr als 20 Mol% CaO die vorherrschende Ausscheidungsphase, nur wenige Kristalle enthielten beide Phasen gleichzeitig. Sie bestätigten im wesentlichen die Ergebnisse von Hellmann und Stubican, warfen jedoch die Frage auf, ob die Φ_1 Phase bei 1473 K nicht eine metastabile Phase ist.

3.3 Ziel der Messungen

Fast alle der bisher veröffentlichten Strukturuntersuchungen von Zirkonia wurden an temperaturbehandelten und abgeschreckten Proben durchgeführt und nur wenige bei den aktuellen Temperaturen [28, 29, 51, 52]. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war, aus Neutronenmessungen der Braggstreuung an kubisch stabilisierten Einkristallen mit der Zusammensetzung $\text{Zr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{O}_{1,85}$ bei hohen Temperaturen die wahre gemittelte Struktur zu bestimmen und Aussagen über statische Parameter und eventuelle Verzerrungen des Gitters zu gewinnen.

Messungen der integrierten Intensitäten der Braggreflexe bei 1170 K, 1370 K und 1770 K sollten zeigen, ob sich der in reinem ZrO_2 beobachtbare Phasenübergang monoklin $\leftrightarrow$ tetragonal – oder der von Carter et al. [34] beschriebene Ordnungs–Unordnungsübergang – in strukturellen Anomalien widerspiegelt. Aufschluß über das Verhalten des Sauerstoffteilgitters als Funktion der Temperatur und eine mögliche Diffusion der Kationen, die Mechanismen der Ionenleitung, die effektiven Potentiale und die Diffusionspfade wurde von einer Analyse der thermischen Parameter erwartet. Um bei der Erfassung der Braggintensitäten Beiträge der thermisch diffusen Streuung so weit wie möglich zu unterdrücken, wurden rein elastische Neutronenmessungen ausgeführt.

Die Entwicklung des in Kapitel 2 beschriebenen Neutronenstreuofens ermöglichte die Untersuchung der Kristalle bei hohen Temperaturen in *nicht reduzierender* Atmosphäre (Luft), sodaß eine Änderung der Zusammensetzung der Proben durch Reduktion während der Hochtemperaturmessungen nicht zu erwarten war. Die Vorteile des Ofens bei der Untersuchung diffuser Streuphänomene waren durch Messungen der diffusen Intensität an CaO–stabilisiertem Zirkonia zu bestätigen. Durch erste, qualitative Analysen der diffusen Beugungsbilder von Bereichen des reziproken Gitters sollte der Einfluß des Streubeitrags des Ofens auf die Messungen abgeschätzt werden.

4. Experimente, Messungen von Bragg – Intensitäten

4.1 Proben:

a) Es wurde versucht, an natürlich vorkommendem Zirkondioxyd ("Baddeleyit" aus Phalabora, Südafrika), einem Kristall mit den Abmessungen $3 \times 3 \times 4 \text{ mm}^3$, Messungen durchzuführen. Es erwies sich als schwierig, den monoklinen Einkristall wegen des für Neutronenstreuexperimente kleinen Volumens und damit geringer Streuintensität überhaupt zu orientieren. Da außerdem der Kristall durch die Volumenänderung beim Phasenübergang monoklin $\rightarrow$ tetragonal schon bei einmaligem Aufheizen über die Übergangstemperatur von 1300 K zerstört würde [27], wurden mit diesem Kristall keine Hochtemperaturoperimente durchgeführt.

b) Für die Untersuchungen wurde daher ein synthetischer Zirkonia Kristall (CaO – stabilisiert) der Firma H. Djevahirdjan in Monthey (Schweiz) verwendet. Dort werden nach der von Aleksandrov (1973, [53]) beschriebenen Methode des kalten Tiegels ("skull – melting – method" [54, 55]) Kristalle für Anwendungen in der Schmuckindustrie (Diamantersatz) hergestellt.

Der Chemismus des Kristall wurde von H. Marxreiter (private Mitteilung) nach verschiedenen Methoden bestimmt: Durch Röntgenfluoreszenzanalyse, Berechnung aus Dichte und Gitterkonstanten [34, 56], Spektralanalyse (ICP) und naßchemisch durch Titration. Der zuverlässigste Wert wurde spektralanalytisch bestimmt und ergab einen CaO Gehalt von $15 \pm 1 \text{ Mol\%}$, was einer Zusammensetzung von $\text{Zr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{O}_{1,85}$ entspricht.

Der Kristall hatte ursprünglich die Abmessungen $50 \times 20 \times 15 \text{ mm}^3$. Nach der Orientierung auf dem Neutronendiffraktometer MAN I und ersten Messungen diffuser Intensitäten wurde daraus für Messungen mit dem Spiegelofen bei hohen Temperaturen ein Stück der Größe $12 \times 8 \times 8 \text{ mm}^3$ geschnitten und orientiert auf den Kristallträger aufzementiert.

Die Orientierung wurde so gewählt, daß eine der Hauptachsen des kubischen Kristalles mit der waagrechten, in der Streuebene liegenden Kristallhalterachse koinzidiert. Durch Drehen um diese Achse können verschiedene Streuebenen eingestellt werden:

Fällt eine zweite Hauptachse des Kristalls mit der ω -Achse des Diffraktometers zusammen, können Reflexe in der HK0-Ebene gemessen werden, nach einer Drehung von 45° um die waagrechte Kristallhalterachse in der HLL-Ebene. In diesen zwei Ebenen können alle Reflexe innerhalb des durch den maximalen Streuwinkel ($2\theta_{\max}$) des Gerätes begrenzten Bereichs gemessen werden mit Ausnahme der Reflexe (531), (642) und (731). Diese drei Reflexe müssen einzeln einjustiert werden.

c) Ein weiterer "Zirkonia"-Kristall wurde mit Hilfe einer RFA-Analyse als Hafniumoxyd (CaO - stabilisiert, kubisch: "Fianit", Moskau) identifiziert. Allpress und Rossel [36] beschreiben für diese Substanz ähnliche Eigenschaften bezüglich Struktur und diffuser Streuphänomene wie bei Zirkonia-Kristallen, weitere Messungen mit diesem Kristall wurden nicht durchgeführt.

4.2 Diffraktometer

Die Messungen wurden am Neutronendiffraktometer MAN I und am Neutronenspektrometer MAN II am Forschungsreaktor München in Garching (FRM) ausgeführt.

4.2.1 Neutronendiffraktometer MAN I

Das MAN I ist ein konventionelles 2-Achsen-Diffraktometer, den schematischen Aufbau zeigt Abbildung 12.

Aus dem Maxwell-Spektrum thermischer Neutronen des Reaktors wird durch Bragg-Reflexion an einem Kupfer-Einkristall ein schmales Wellenlängenband mit einer mittleren Wellenlänge von $\lambda = 1,075 \text{ \AA}$ selektiert (Reflex (220) in Reflexionstellung, Monochromatorstreuwinkel $2\theta_M = 50^\circ$). Der an der Probe unter dem Winkel $2\theta_S$ gestreute,

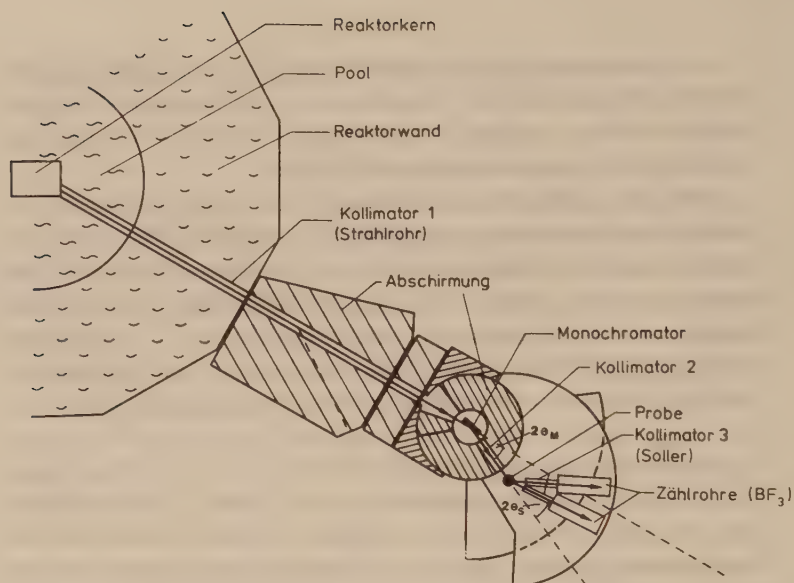


Abbildung 12: Aufbau des Neutronendiffraktometers MAN I, nach Boysen [57].

monochromatische Neutronenstrahl wird von einem um die Probe drehbaren Detektor (BF_3 -Zählrohr mit vorgesetztem Kollimator) registriert. Das Zählrohr und der Ofen mit dem mittels der Kristallhalterung orientierten Probenkristall werden durch rechnergesteuerte Schrittmotoren bewegt. Der Schwenkwinkel des Detektors reichte bis 85° , entsprechend $Q = 4\pi \sin\theta/\lambda = 7,9 \text{ \AA}^{-1}$. Mit einem im Neutronenstrahl zwischen Monochromator und Probe angebrachten Monitorzähler kann gegen feste Monitorraten anstatt gegen feste Zeitintervalle gemessen werden, wodurch Schwankungen im Reaktorfluß abgefangen werden.

Der maximale Strahlquerschnitt am Probenort ist $20 \times 35 \text{ mm}^2$, er wurde durch Blenden hinter dem Monitorzähler ($B \times H = 25 \times 24 \text{ mm}^2$) und vor dem Kollimator ($H = 24 \text{ mm}$, Horizontaldivergenz des Kollimators $50'$) zur Verringerung des Untergrundes eingeschränkt.

In dieser Konfiguration wurde der Kristall zunächst durch Intensitätsvergleich symmetrisch äquivalenter Reflexe orientiert, es folgten

Messungen diffuser Intensitäten in Bereichen der Streuebenen (HK0) und (HLL). Eine Diskussion der Ergebnisse folgt in Kapitel 7.

4.2.2 Neutronenspektrometer MAN II

Das 3 – Achsen – Spektrometer MAN II erlaubt neben integralen Messungen in der Konfiguration eines 2 – Achsen – Diffraktometers auch rein elastische Messungen nach einer Energieanalyse an einem zwischen Probe und Detektor angeordneten Analysatorkristall. Das Zählrohr rotiert dabei mit einem Winkelverhältnis von 1:2 um den Analysator (Abb. 13).

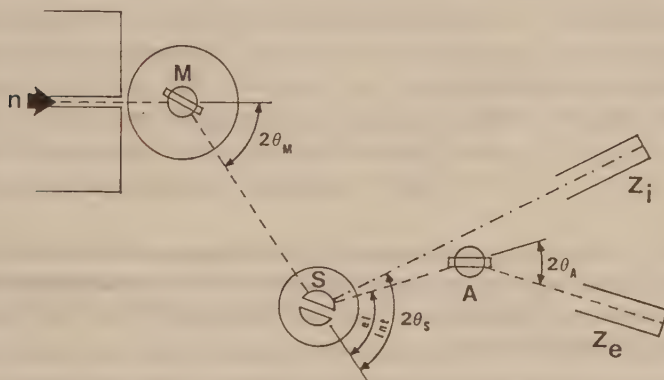


Abbildung 13: Der am Monochromator M reflektierte, monochromatische Neutronenstrahl wird nach Beugung an der Probe S bei integralen Messungen vom Zählrohr Z_i registriert, bei elastischen Messungen nach erneuter Reflexion am Analysator A vom Zählrohr Z_e .

Die elastische Messung reduziert den Untergrund vor allem bei starken inelastischen Streubeiträgen und verbessert die Auflösung bei hohen Streuwinkeln bei geringerer Intensität gegenüber integralen Messungen. Die thermisch diffuse Streuung wird teilweise unterdrückt, die Streuteile der akustischen Moden sehr nahe am Γ – Punkt können jedoch wegen der endlichen Energieauflösung ΔE_A des Geräts nicht vollständig abgetrennt werden (Abbildung 14).

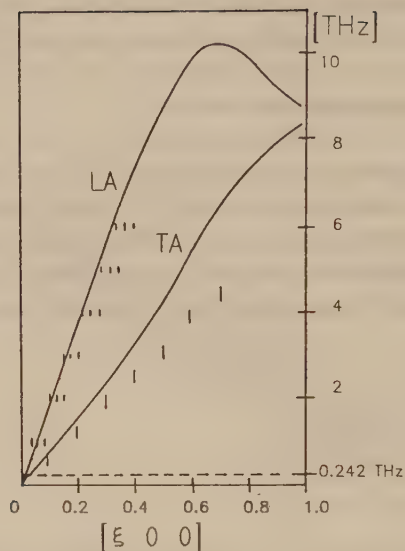


Abbildung 14: Energieauflösung bei elastischen Messungen am Gerät MAN II. Die gestrichelte Linie entspricht einer Auflösung von 1 meV (0,242 THz). Die Dispersionskurven sind Resultate von Messungen an Yttrium-stabilisiertem Zirkonia und wurden einer Arbeit von Perry [58] entnommen.

Als Monochromator und Analysator dienen Kupfer-Einkristalle mit einem Mosaikspread $\eta = 8'$. Bei einer Wellenlänge von $1,2\text{ \AA}$ beträgt der Monochromatorwinkel $2\theta_M = 56^\circ$ (Reflex (220)) und der fest eingestellte Analysatorwinkel $2\theta_A = 33^\circ$ (Reflex (111)), die Energieauflösung in dieser Anordnung beträgt $\Delta E_A \approx 1\text{ meV}$, entsprechend 0,242 THz. Der $\lambda/2$ Anteil ist $\leq 1\%$. Der maximal einstellbare Streuwinkel beträgt $2\theta_S = 127^\circ$ ($Q = 9.37\text{ \AA}^{-1}$).

Der Strahlquerschnitt am Probenort ist $20 \times 35\text{ mm}^2$, vor dem Zählrohr erniedrigt eine Blende ($14 \times 14\text{ mm}^2$) den Untergrund. Die Blendenöffnung vor dem Detektor wurde so gewählt, daß der gestreute Strahl bis zu den größten Beugungswinkeln ungehindert ins Zählrohr gelangen kann. Für elastische und integrale Messungen werden ^3He -Zählrohre verwendet.

4.3 Messung von Bragg – Intensitäten

Auf dem Spektrometer MAN II wurden elastische Messungen von Bragg – Intensitäten bei Temperaturen von 1170 K, 1370 K und 1770 K durchgeführt, integrale Messungen bei 1370 K und 1770 K. Alle symmetrisch unabhängigen Reflexe bis zu einem maximalen $Q = 9,37 \text{ \AA}^{-1}$ konnten in den Streuebenen (HK0) und (HLL) und durch Einzeljustierung der Reflexe (531), (731) und (642) erfaßt werden.

Die Justierung erfolgte in zwei Schritten: Um hohe Temperaturen und geringe Temperaturgradienten zu erreichen, wurde der Kristall exakt im gemeinsamen Brennpunkt der überlappenden Spiegelellipsoide (Ofenmitte) positioniert. Danach wurde der gesamte Ofen mit einem Kreuzschlitten auf dem Drehteller des Gerätes zentriert, die Kontrolle erfolgte mit einem Autokollimationsfernrohr. Mit einer Polaroidaufnahme des Primärstrahls wurde überprüft, ob der Kristall im Mittelpunkt des Neutronenstrahls liegt und von diesem "umspült" wird.

Die Streuebenen wurden durch Drehen um die ω , χ und φ – Achsen und durch Vergleich der Intensitäten symmetrisch äquivalenter Reflexe eingestellt. Eine Verfeinerung der mit verschiedenen Winkelscans gewonnenen Reflexlagen lieferte die Orientierungsmatrix, mit deren Hilfe die Winkel für alle Reflexe berechnet werden konnten. Die Orientierungsmatrix ist für elastische und integrale Messungen bei jeder Temperatur neu zu bestimmen.

Die Bragg – Intensitäten der einzelnen Reflexe wurden mit Radialscans ($\theta:2\theta$ – Scans) gemessen, das Zählrohr dreht sich dabei mit der doppelten Winkelgeschwindigkeit des Kristalls um die ω – Achse.

Vor und nach jeder Meßreihe wurde die Justierung des Kristalls mit Referenzreflexen ((400) und (440)) überprüft. Dies war wichtig bei hohen Temperaturen, oberhalb 1800 K war infolge nachlassender Stabilität der Kristallhalterung eine Dejustierung des Kristalls (Abkippen nach unten) feststellbar.

4.4 Korrektur der Rohdaten

Am Gerät MAN II wurden die Bragg-Intensitäten starker und schwacher Reflexe mit unterschiedlichen Meßzeiten erfaßt und anschließend auf eine einheitliche Monitorzählrate normiert. Zwei im Laufe der Messungen beobachtbare Effekte mußten nachträglich korrigiert werden: Eine Reflexaufspaltung bei hohen Beugungswinkeln und unterschiedliche Intensitätswerte äquivalenter Reflexe in verschiedenen Streuebenen.

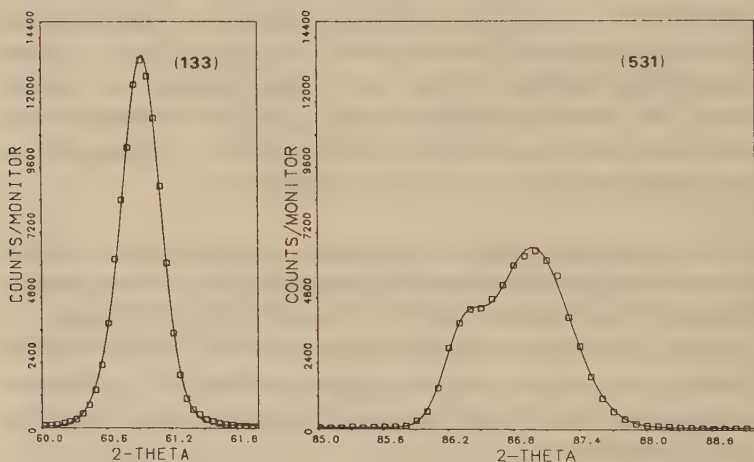


Abbildung 15: Typische Reflexprofile bei unterschiedlichen Beugungswinkeln. Es wurden jeweils zwei Gaußkurven angepaßt, der Abstand der beiden Kurven $\Delta 2\theta_S$ ist beim Reflex (531) $0,5^\circ$ und beim Reflex (133) $0,05^\circ$.

Ursache ist vermutlich eine anisotrope Mosaikverteilung des Probenkristalls, die auf dem Neutronendiffraktometer wegen der zu geringen Auflösung bei Tangentialscans (ω -scans) nur andeutungsweise erkannt

werden konnte, aber durch spätere Messungen an einem γ -Diffraktometer [59] bestätigt wurde. Die Halbwertsbreiten der aus Tangentialscans gewonnenen Reflexprofile schwankten bei Messungen in verschiedenen Streuebenen zwischen einer und dreißig Winkelminuten, teilweise war auch eine Aufspaltung in mehrere scharfe Reflexe beobachtbar [Mitteilung von H. Marxreiter].

Die bei mittleren Beugungswinkeln gaußförmigen, bei niedrigen und hohen Winkeln asymmetrischen Reflexprofile der mit Radialscans gemessenen Bragg-Intensitäten zeigten oberhalb 110° eine Aufspaltung in einen stärkeren und schwächeren Reflex (Abbildung 15).

Zur Bestimmung der integrierten Intensitäten und der zugehörigen Standardabweichungen σ wurden an alle Reflexe jeweils zwei Gaußkurven angepaßt. Über symmetrisch äquivalente Reflexe innerhalb einer Streuebene wurde gemittelt. Abbildung 16 zeigt den Abstand der beiden Kurven als Funktion des Beugungswinkels und eine angefitzte Kurve der Form:

$$\Delta 2\theta_s = A \cdot \tan \theta + B \quad (4.1)$$

Dieser funktionale Zusammenhang läßt sich für zwei Kristallkörner im Monochromatorkristall sowie im Probenkristall ableiten (private Mitteilung von H. Boysen). In den Werten von A und B stecken die jeweiligen Winkelabstände der beiden Körner, die Kollimationen des Gerätes und die Mosaikverteilungen der einzelnen Körner.

Abstand und Intensitätsverteilung zweier Gaußkurven, die an einen in Additionsstellung des Diffraktometers gemessenen Reflex angepaßt wurden, bestätigen diesen funktionalen Zusammenhang. Die negativen Werte der Abstände unterhalb 50° in Abbildung 16 entsprechen einer Vertauschung der Lagen der beiden Gaußkurven und einem negativen Wert des linearen Terms B.

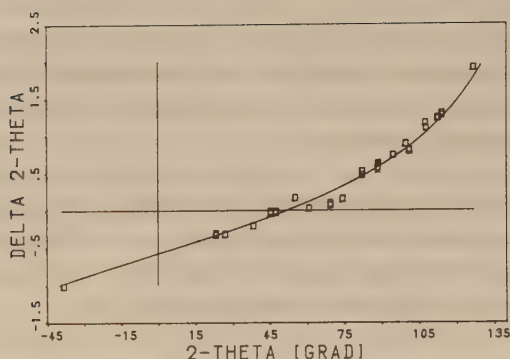


Abbildung 16: Abstand der beiden Gaußkurven als Funktion des Beugungswinkels:
 $\Delta 2\theta_s = 1,167 \cdot \tan \theta - 0,565$

Ein zuerst vermuteter Beitrag des Monochromators zu den bei Messungen am Gerät MAN II beobachteten Reflexaufspaltungen dürfte nur gering sein, da bei früheren Messungen von Pulverdiffraktogrammen mit derselben Gerätekonfiguration auch bei hohen Beugungswinkeln keine Aufspaltungen erkennbar waren. Die Asymmetrie der Bragg-Reflexprofile ergibt sich hauptsächlich aus der oben erwähnten anisotropen Mosaikverteilung des Probenkristalls.

Die Bestimmung der integrierten Intensitäten ergab unterschiedliche Werte für Reflexe, die in den beiden Streuebenen HK0 und HLL gemessen wurden. Dies kann – zumindest teilweise – durch den anisotropen Mosaikspread der Probe erklärt werden: Falls die Horizontal- bzw. Vertikalauflösung des Diffraktometers mit der Breite der gemessenen Braggreflexe vergleichbar oder kleiner ist, ist nicht der üblich verwendete Lorentzfaktor gültig. Statt der für Radialscans mit gleichen Winkelschritten gebräuchlichen Lorentz-Korrektur

$$L = 1/\sin 2\theta_s \quad (4.2)$$

gilt nach Axe et al. [60] bei Kristallen mit beliebiger horizontaler und vertikaler Mosaikverteilung:

$$L = f_h \cdot f_v / \sin 2\theta_s \quad (4.3)$$

$$f_h = \{1 + 4\eta_h^2 / (\alpha_M^2 + \alpha_A^2)\}^{-1/2}$$

$$f_v = \{1 + 4\eta_v^2 \cdot \sin^2 \theta_s / (\beta_M^2 + \beta_A^2)\}^{-1/2}$$

mit η_h (η_v) = horizontaler (vertikaler) Mosaikspread der Probe, α_M (β_M) = effektive horizontale (vertikale) Kollimation vor der Probe und α_A (β_A) = effektive horizontale (vertikale) Kollimation nach der Probe und θ_s = Beugungswinkel.

Durch den konstanten Korrekturfaktor f_h für den horizontalen Mosaikspread ändert sich lediglich der Skalierungsfaktor bei einer Strukturverfeinerung. Der winkelabhängige Term für vertikalen Mosaikspread f_v läßt sich folgendermaßen entwickeln:

$$\begin{aligned} f_v &= \{1 + 4\eta_v^2 \cdot \sin^2 \theta_s / (\beta_M^2 + \beta_A^2)\}^{-1/2} \\ &= 1 - 2\eta_v^2 \cdot \sin^2 \theta_s / (\beta_M^2 + \beta_A^2) + \dots \end{aligned} \quad (4.4)$$

Zieht man den gemeinsamen Anteil des harmonischen Temperaturfaktors aller Atome in der Strukturfaktorgleichung vor die Summation und entwickelt die Exponentialfunktion, so erhält man:

$$T_{\text{harm}} = e^{-B \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2} = 1 - B \cdot \sin^2 \theta / \lambda^2 + \dots \quad (4.5)$$

Ein Vergleich der beiden Entwicklungen zeigt, daß vertikaler Mosaikspread und kleine Vertikalkollimation in erster Näherung zu einer Vergrößerung des "overall" Temperaturfaktors führen, das Verhältnis der harmonisch isotropen Temperaturfaktoren der verschiedenen Atome und höhere anharmonische Anteile werden dadurch nicht gestört.

Bei unterschiedlicher Orientierung und stark anisotroper Mosaikverteilung des untersuchten Kristalls sind der horizontale und vertikale Mosaikspread (η_h und η_v) nicht gleich groß. Bei Messungen in zwei Streuebenen erhält man dann nach Gleichung (4.3) zwei verschiedene Lorentzfaktoren, was eine mögliche Erklärung für die Intensitätsunterschiede äquivalenter Reflexe in den beiden Ebenen darstellt. Deshalb wurde für die Reflexe jeder Streuebene bei der anschließenden Strukturverfeinerung ein eigener Skalierungsfaktor eingeführt. Für eine Lorentz-Korrektur nach Formel (4.3) müßte die Mosaikverteilung der Probe in der Meßanordnung auf dem Diffraktometer genau bekannt sein. Da eine Bestimmung mit den zur Verfügung stehenden Mitteln nicht möglich war, wurde versuchsweise eine Intensitätskorrektur mit grob geschätzten Werten für den Mosaikspread durchgeführt. Der Vergleich von Strukturverfeinerungen mit korrigierten und unkorrigierten Daten zeigt bei Berücksichtigung des Mosaikspreads eine minimale Erhöhung der isotropen Temperaturfaktoren, die weit unter der berechneten Fehlergrenze liegt und somit für die Interpretation der Daten ohne Belang ist.

4.5 Extinktion

Die Schwächung des einfallenden Strahls durch Braggreflexion wird als Extinktion bezeichnet. Die Extinktionskorrektur basiert auf Darwins Modell [61] eines Mosaikkristalls: Der Kristall ist aus unterschiedlich orientierten Mosaikblöcken einer bestimmten Größe aufgebaut. Die Schwächung des Strahls durch Braggstreuung an gleich orientierten, kleinen Mosaikblöcken bezeichnet man als sekundäre Extinktion, während im Fall größerer Mosaikblöcke – größer als die Extinktionslänge – die Abschwächung innerhalb eines Blocks durch den kohärenten Streuprozess und destruktive Interferenz mehrfach gestreuter Strahlen nicht mehr vernachlässigt werden kann und die einfache kinematische Theorie für einen sehr kleinen Kristall nicht anwendbar ist (primäre Extinktion).

Die Extinktionskorrektur kann nach dem von Becker und Coppens [62] angegebenen Formalismus erfolgen. Nimmt man an, daß die Extinktion nur vom Mosaikspread des Kristalls abhängt – Kristall Typ I nach Zachariasen [63] – und nicht von der Domänengröße (Typ II) und daß die Mosaikverteilung der Probe isotrop gaußförmig ist, dann gilt für den Strukturfaktor bei einer Korrektur der Sekundärextinktion:

$$F_{\text{calc}} = Y^{\frac{1}{2}} \cdot F(h) \quad (4.6)$$

mit

$$Y = \{1 + 2,12 \cdot X + A(\theta) \cdot X^2 \cdot (1 + B(\theta) \cdot X)^{-1}\}^{-\frac{1}{2}}$$

und

$$X = 2 \cdot a^2 \cdot \lambda^3 \cdot K^2 \cdot F^2 \cdot \bar{T} \cdot \alpha_G \cdot (3 \cdot V^2 \cdot \sin 2\theta)^{-1}$$

a = Einheitsstrecklänge für Neutronen = $1 \cdot 10^{-12}$ cm

λ = Wellenlänge

K = Polarisationsfaktor, entfällt für Neutronen

F = Strukturfaktor

$\bar{T}$ = mittlere (absorptionsgewichtete) Weglänge im Kristall

$\alpha_G = 2^{\frac{1}{2}} \cdot g$ für Kristalle Typ I und gaußförmige Mosaikverteilung.

g = verfeinerbarer Extinktionsparameter

$\eta = (2\pi^{\frac{1}{2}} g)^{-1}$ (Mosaikspread)

V = Volumen der Einheitszelle

Die Koeffizienten $A(\theta)$ und $B(\theta)$ wurden von Becker & Coppens [62] empirisch ermittelt und tabelliert.

Die volle Halbwertsbreite der Mosaikverteilung erhält man aus dem Extinktionsparameter: $W_G = (2\pi^{-1} \ln 2)^{\frac{1}{2}} g^{-1}$. Für eine Kugel mit Radius R ist die mittlere Weglänge $\bar{T} = \frac{3}{2} R$. Falls das Produkt $\mu \cdot R > 0,25$ ist (μ = linearer Absorptionskoeffizient), muß nach Becker et al. [62] eine Absorptionskorrektur von $\bar{T}$ durchgeführt werden.

5. Auswertung der Braggintensitäten

Um Aussagen über die Mobilität des Sauerstoffteigitters bei hohen Temperaturen, Diffusionspfade und effektive Potentialverhältnisse zu gewinnen, wurden mit den elastisch gemessenen integrierten Intensitäten Strukturanalysen durchgeführt. Zunächst wurden durch Anpassungsrechnungen die Strukturparameter (Atomkoordinaten und Temperaturfaktoren) ermittelt. Mit diesen Parametern wurde dann die Dichte der Aufenthaltswahrscheinlichkeit (*pdf*) der Sauerstoffionen bestimmt, woraus man mögliche Leitungsbahnen erhält und die effektiven Potentiale der Sauerstoffionen berechnen kann.

5.1 Theorie

Die Strukturfaktorgleichung für Bragg-Streuung mit Neutronen kann folgendermaßen in Tensorform geschrieben werden:

$$F(\mathbf{h}) = \sum_j b_j T_j(\mathbf{h}) \exp(2\pi i \mathbf{x}_j^p \mathbf{h}_p) \quad (5.1)$$

mit der Streulänge b_j des j -ten Atoms, den kontravarianten Komponenten x_j^p der mittleren Atomlage $\mathbf{x}_j$ in der Elementarzelle und den kovarianten Komponenten h_p ($p = 1, 2, 3$), den Miller Indizes. Summiert wird über alle Atome in der Zelle. Der Temperaturfaktor $T_j(\mathbf{h})$ beschreibt den Einfluß der thermischen Schwingungen der Atome auf die Intensität der Bragg-reflexe. Mit den gleichen Formeln kann man jedoch auch den Einfluß statischer Verschiebungen ("statischer Temperaturfaktor") behandeln.

Die Dichte der Aufenthaltswahrscheinlichkeit (*pdf* = "probability density function") gibt im statistischen Modell für die thermische Bewegung eines Atoms die momentane Position des Atoms an. Das derzeit in der Kristallographie verwendete Modell basiert auf einer trivarianten Normalverteilung, der "dreidimensionalen Gaußverteilung" (Johnson [64]). Führen die Atome nur kleine Schwingungen um ihre Ruhelage aus, so kann die Struktur mit harmonischen Temperaturfaktoren und harmonischen *pdfs* (Gaußverteilungen im reziproken bzw. im reellen Raum) beschrieben werden.

Nach Willis und Pryor [65] ist der Temperaturfaktor eines Atoms durch die Fouriertransformierte seiner *pdf* gegeben, und umgekehrt ist die *pdf* die (inverse) Fouriertransformierte des Temperaturfaktors:

$$T_{j, \text{harmon}}(\mathbf{h}) = \exp(-\beta_j^{pq} h_p h_q) \quad (5.2)$$

$$pdf_{j, \text{harmon}}(\mathbf{x}) = \det(\mathbf{W})^{1/2} \cdot (2\pi)^{-3/2} \cdot \exp(-1/2 \mathbf{W}_{pq,i} \Delta x^p \Delta x^q) \quad (5.3)$$

mit den Komponenten β_j^{pq} des anisotropen Temperaturtensors β_j des j -ten Atoms, der Determinante $\det(\mathbf{W})$ der Matrix $\mathbf{W}_j = 2\pi^2 \beta_j^{-1}$ und den Komponenten $\Delta x^p, \Delta x^q$ des Vektors $\Delta \mathbf{x}$, der die Auslenkung des j -ten Atoms aus seiner Ruhelage angibt. Es gilt die Einsteinkonvention, über mehrfach auftretende Indizes ($p, q = 1, 2, 3$) wird summiert.

Anharmonische Dichten und Temperaturfaktoren treten bei großen Auslenkungen auf. In dieser Arbeit wurde für die Beschreibung der anharmonischen Dichten die von Johnson und Levy [66] vorgeschlagene Gram-Charlier Reihe gewählt, da sie als einzige die Rücktransformation vom reziproken Raum (Temperaturfaktor) in den Realraum (*pdf*) ohne numerische Näherungen gestattet und außerdem die Entwicklung bis zu Koeffizienten sechster Ordnung mit vernünftigen Aufwand möglich ist. Für die *pdf* und für die anharmonischen, anisotropen Temperaturfaktoren gilt bei einer Entwicklung der Gram-Charlier Reihe bis zur sechsten Ordnung:

$$pdf_j(\mathbf{x}) = pdf_{j, \text{harmon}}(\mathbf{x}) \cdot \left\{ 1 + 1/3! c_j^{pqr} H_{pqr} + 1/4! d_j^{pqrs} H_{pqrs} + 1/5! e_j^{pqrst} H_{pqrst} + 1/6! f_j^{pqrstu} H_{pqrstu} \right\} \quad (5.4)$$

$$T_j(\mathbf{h}) = T_{j, \text{harmon}}(\mathbf{h}) \cdot \left\{ 1 + (2\pi i)^3 / 3! c_j^{pqr} h_p h_q h_r + (2\pi i)^4 / 4! d_j^{pqrs} h_p h_q h_r h_s + (2\pi i)^5 / 5! e_j^{pqrst} h_p h_q h_r h_s h_t + (2\pi i)^6 / 6! f_j^{pqrstu} h_p h_q h_r h_s h_t h_u \right\} \quad (5.5)$$

Der lineare und quadratische Term der ursprünglichen Gram – Charlier Reihe stecken im Phasenfaktor $\exp(2\pi i x_j^p h_p)$ und im harmonischen Temperaturfaktor. Die c_j^{pqr} , d_j^{pqrs} , ... sind symmetrische Tensoren 3., 4. und höherer Stufe, die H_{pqr} , H_{pqrs} , ... sind dreidimensionale Hermitepolynome entsprechender Ordnung.

Liegt ein Atom auf einer speziellen Lage einer Raumgruppe, so sind die Komponenten der Tensoren der thermischen Bewegung entsprechend der Punktsymmetrie der Lage eingeschränkt. Diese Bedingungen werden für Tensoren bis zur vierten Ordnung von Johnson et al. [66] gegeben. Die Symmetrieeinschränkungen für Tensoren fünfter und sechster Ordnung wurden von Kuhs berechnet und sind in der Beschreibung des Programmsystems PROMETHEUS [67] tabelliert.

Sind die Schwingungsamplituden der Atome sehr viel kleiner als die interatomaren Abstände, so sind die Dichten, die zu verschiedenen Positionen gehören, deutlich voneinander getrennt, und die Wahrscheinlichkeit, ein Atom zwischen zwei Lagen zu finden, ist unmeßbar klein. Die *pdf* kann dann nur die einer einzelnen Lage zugeordnete Dichte beschreiben.

Bei großen Temperaturbewegungen – wie sie häufig in Ionenleitern auftreten – besteht eine meßbare Wahrscheinlichkeit, daß sich Atome zwischen zwei Gleichgewichtslagen befinden. In diesem Fall überlagern sich die Dichten, und eine einzelne *pdf* ist nicht mehr klar definiert, da die Dichte in der Überlappungszone nicht mehr eindeutig der einen oder anderen Position zugeordnet werden kann.

Bachmann und Schulz [68] führten deshalb eine verallgemeinerte *pdf* ein, die sie Gesamt – pdf ("joint probability density function") nannten und aus der Überlagerung der Dichten einzelner Positionen erhielten:

$$PDF_k(\mathbf{x}) = \sum_j w_{jk} pdf_{jk}(\mathbf{x}) \quad (5.6)$$

mit der Besetzungswahrscheinlichkeit w_{jk} der j -ten Lage durch ein Atom der Sorte k . Summiert wird über alle Positionen, die von Atomen der

Sorte k eingenommen werden können. Die PDF_k gibt die Wahrscheinlichkeit an, ein Atom der Sorte k in einem Volumenelement des Kristalls zu finden. Ihr Integral über eine Zelle ergibt die Anzahl der Atome vom Typ k pro Elementarzelle (das Integral für jede einzelne pdf ist gleich eins).

Das effektive Einteilchenpotential ist eine mittlere potentielle Energie eines Atoms, die von der Wechselwirkung mit allen anderen Atomen abhängt. Der zeitliche Mittelwert über alle möglichen Anordnungen der Nachbaratome führt zu einem Potential, das nur von der Lage eines einzelnen Atoms abhängt. Aus der statistischen Thermodynamik erhält man nach Willis [69] den Zusammenhang zwischen der pdf einer Lage und dem effektiven Einteilchenpotential:

$$V(\mathbf{x}) = V_0 - k_B \cdot T \cdot \ln \{ pdf(\mathbf{x}) / pdf(\mathbf{x}_0) \} \quad (5.7)$$

mit der Boltzmannkonstante k_B , der Temperatur T [K], der Dichte an der Stelle $\mathbf{x}$ und der Dichte der Ruhelage $pdf(\mathbf{x}_0)$. Das Potential ist bis auf eine Konstante V_0 ($=V(\mathbf{x}_0)$) festgelegt. Da in der Regel nur Potentialdifferenzen bestimmbar sind, läßt sich $V_0 = 0$ setzen.

5.2 Allgemeine Angaben zum Auswertungsverfahren

Strukturverfeinerungen für verschiedene Modelle wurden mit drei Datensätzen berechnet. Die Messungen wurden bei den Temperaturen 1170 K, 1370 K und 1770 K auf dem Gerät MAN II mit der in Kapitel 4.2.2 beschriebenen Gerätekonfiguration ausgeführt. Die Anpassung von Gaußkurven an die einzelnen Reflexe lieferte die integrierten Intensitäten und die zugehörigen Standardabweichungen. Nach dem Gram-Charlier Formalismus wurden damit Verfeinerungen nach F durchgeführt. Für die in verschiedenen Streuebenen gemessenen Reflexe wurden – wie in Kapitel 4.4 erklärt wurde – zwei separate Skalierungsfaktoren eingeführt, um die beobachteten und berechneten Werte für die Strukturfaktoren anzugleichen ($F_{calc} \approx F_{obs} / \text{Skalenfaktor}$).

Gemeinsam für alle Modelle wurden folgende Daten verwendet:

- Wellenlänge $\lambda = 1,2 \text{ \AA}$
- Gitterkonstanten für die drei Temperaturen:
 $a_0(1170 \text{ K}) = 5,158 \text{ \AA}$; $a_0(1370 \text{ K}) = 5,194 \text{ \AA}$; $a_0(1770 \text{ K}) = 5,225 \text{ \AA}$
- Symmetriekarten für die Raumgruppe $Fm\bar{3}m$ ([71], Nr. 225)
- Streulängen nach Koester und Yelon [72]:
 $b_{\text{Zr}} = 0,716 [10^{-12} \text{ cm}]$; $b_{\text{Ca}} = 0,490 [10^{-12} \text{ cm}]$; $b_{\text{O}} = 0,5805 [10^{-12} \text{ cm}]$
- Multiplizität und Besetzung der Atomlagen entsprechend der Zusammensetzung: $\text{Zr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{O}_{1,85}$
- Koordinaten der Atomlagen: Zr, Ca: (0 0 0); O: ($\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$ $\frac{1}{4}$)
- Symmetrieeinschränkungen für die Temperatursoren [67]
- mittlere Weglänge im Kristall $\bar{T}$: $9000 \text{ \mu m}$ (Radius $R \approx 6 \text{ mm}$)

Auf eine Absorptionskorrektur der mittleren Weglänge $\bar{T}$ konnte wegen der kleinen linearen Absorptionskoeffizienten ([73], $\mu_{\text{Ca}} = 0,0057 \text{ cm}^{-1}$, $\mu_{\text{Zr}} = 0,0041 \text{ cm}^{-1}$), verzichtet werden, da das Produkt $\mu \cdot R$ ($\approx 0,003$) klein gegenüber dem Grenzwert von 0,25 ist (nach Becker & Coppens [62]).

Verfeinert wurden folgende Parameter:

- zwei Skalierungsfaktoren
- Besetzungswahrscheinlichkeiten der Sauerstoffatomlagen für die Modelle mit Atomen auf Zwischengitterplätzen
- Atomlagen x , y , z für die Modelle mit Splitlagen und für die Modelle mit Atomen auf Zwischengitterplätzen
- Extinktionsparameter g für die Messungen bei 1170 K und 1370 K, bei 1770 K war die Extinktion vernachlässigbar klein.
- Temperaturfaktoren: B bzw. β^{pq} , c^{pqr} , d^{pqrs} , e^{pqrst} , f^{pqrstu}

Diese Parameter wurden durch Anpassung der nach Gleichung (5.1) für jeden einzelnen Reflex berechneten Strukturfaktoren (F_{calc}) an die gemessenen Strukturfaktoren (F_{obs}) berechnet, indem das Minimum des gewichteten R – Werts ("reliability factor") bestimmt wurde.

Nach Hamilton [41] gilt:

$$R_w = \left\{ \sum_i w_i (F_{i,obs} - F_{i,calc})^2 \cdot \left(\sum_i w_i F_{i,obs}^2 \right)^{-1} \right\}^{1/2} \quad (5.8)$$

mit dem Wichtungsfaktor $w_i = \sigma_i^{-2}$, wobei σ_i der Meßfehler eines Reflexes ist. Summiert wird über alle gemessenen Reflexe.

Die Güte der Verfeinerung G ("goodness of fit") gibt das Verhältnis des gewichteten R -Werts zu dem nach der Statistik erwarteten Wert:

$$R_g = \left\{ (N-P) \cdot \left(\sum_i w_i F_{i,obs}^2 \right)^{-1} \right\}^{1/2} \quad (5.9)$$

mit N =Anzahl der Reflexe, P =Anzahl der unabhängig verfeinerten Parameter und damit $(N-P)$ =Anzahl der Freiheitsgrade. Mit der von Abrahams [70] angegebenen Güte der Verfeinerung G kann überprüft werden, ob das gewählte Modell und das Wichtungsschema korrekt sind:

$$G = \left\{ \sum_i w_i (F_{i,obs} - F_{i,calc})^2 \cdot (N-P)^{-1} \right\}^{1/2} \quad (5.10)$$

5.3 Strukturmodelle

Alle Strukturanalysen in dieser Arbeit wurden mit dem Programm PROMETHEUS [67] berechnet, das Verfeinerungen der thermischen Parameter bis zur sechsten Ordnung gestattet.

Für alle Temperaturen (1170 K, 1370 K und 1770 K) wurden je vier Modelle verfeinert:

- a) Modell mit harmonisch isotropen Temperaturfaktoren B
- b) Modell mit anharmonisch anisotropen Temperaturfaktoren bis zur sechsten Ordnung für die Sauerstoffatome und harmonisch isotropen Temperaturfaktoren für Zr und Ca.
- c) Modell mit statistischer Verteilung der Sauerstoffatome auf Splitlagen entlang $\langle 100 \rangle$ und harmonisch isotropen Temperaturfaktoren.
- d) Modell mit Splitlagen der Sauerstoffatome entlang $\langle 100 \rangle$ und harmonisch anisotropen Temperaturfaktoren.

Bei 1770 K wurden zusätzlich zwei Strukturmodelle mit Sauerstoffatomen auf Zwischengitterplätzen berechnet:

- e) Modell mit Sauerstoffatomen (O_{Fluorit}) auf den idealen Fluoritstrukturlagen ($1/4, 1/4, 1/4$) mit Temperaturfaktoren bis zur sechsten Ordnung und mit zusätzlichen Sauerstoffatomen (O_e) in ($1/4 + \Delta x, 1/4 + \Delta x, 1/4 + \Delta x$) mit harmonisch anisotropen Temperaturfaktoren in der Nähe der Flächenzentren der Tetraeder bei ($1/3, 1/3, 1/3$).
- f) Modell mit Sauerstoffatomen (O_{Fluorit}) auf den idealen Fluoritstrukturlagen ($1/4, 1/4, 1/4$) mit Temperaturfaktoren bis zur dritten Ordnung und zusätzlichen Sauerstoffatomen (O_f) auf den Kantenmitten der Tetraeder auf ($1/4, 1/4, 1/2$) mit harmonisch anisotropen Temperaturfaktoren.

6. Resultate

Die Ergebnisse der Strukturverfeinerungen für die einzelnen Modelle sind in den Tabellen 1 bis 3 aufgeführt. Der gewichtete R-Wert wurde nach Gleichung (5.9) berechnet, die Güte nach Gleichung (5.11), mit N =Reflexe und P =Parameter. Zusätzlich werden die Symmetriebedingungen für die thermischen Parameter β^{pq} , c^{pqr} , d^{pqrs} , e^{pqrst} , f^{pqrst} angegeben (nach [64]). Nichtsignifikante Temperaturfaktoren wurden gleich Null gesetzt und sind mit "FIX" gekennzeichnet.

Die Qualität der Verfeinerungen der einzelnen Modelle wurde nicht nur nach statistischen Gesichtspunkten (R-Wert, Güte der Verfeinerung) und durch Differenzfouriersynthesen beurteilt, sondern auch nach Darstellungen der Gesamt-pdf (*PDF*).

Für die strukturellen Betrachtungen sind Schnitte der (110) Ebene der kubisch flächenzentrierten Zelle der Fluoritstruktur besonders geeignet. Deshalb wurden alle Differenzfouriersynthesen und Dichteverteilungen (*PDF*) in dieser Ebene dargestellt. Abbildung 17 zeigt die Lagen der Kationen (Zr^{4+} , Ca^{2+}) und Anionen (O^{2-}) in der (110) Ebene.

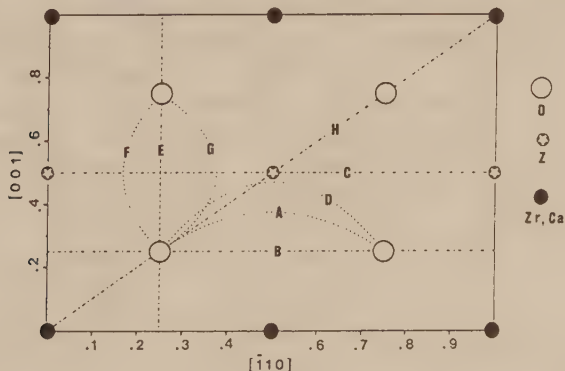


Abbildung 17: Lagen der Sauerstoffionen und Kationen in der (110) Ebene der Fluoritstruktur. Z ist die Oktäederlücke in der Würfelmittle. Die Linien A-H geben Wege für Potentialschnitte an, die aus der Gesamt-pdf berechnet wurden.

Tabelle 1: Verfeinerung nach F (Gram – Charlier Formalismus):

Zusammensetzung $Zr_{0,85}Ca_{0,15}O_{1,85}$						
Temperatur a_0	1170(6) K 5,158(5) Å		1370(7) K 5,194(6) Å		1770(9) K 5,225(5) Å	
Modell a: Harmonisch isotrope Temperaturfaktoren						
gew. R – Wert	6,09 %		9,28 %		7,37 %	
Güte	19		23		11	
Reflexe	25		23		21	
Parameter	5		5		4	
Skal.faktor 1	79(6)		62(8)		33(2)	
Skal.faktor 2	55(3)		47(5)		18(1)	
Extinktion g	0,06(1)		0,04(3)		0	
Atom	Zr,Ca	O	Zr,Ca	O	Zr,Ca	O
x	0	1/4	0	1/4	0	1/4
y	0	1/4	0	1/4	0	1/4
z	0	1/4	0	1/4	0	1/4
B	2,8(2)	4,9(2)	3,0(3)	5,5(4)	4,1(2)	6,4(2)
Modell b: Anharmonische Temperaturfaktoren						
gew. R – Wert	2,46 %		2,07 %		3,95 %	
Güte	8		6		7	
Reflexe	25		23		21	
Parameter	8		9		10	
Skal.faktor 1	79(3)		60(2)		33(1)	
Skal.faktor 2	56(1)		47(1)		18(1)	
Extinktion g	0,06(1)		0,03(1)		0	
Atom	Zr,Ca	O	Zr,Ca	O	Zr,Ca	O
x	0	1/4	0	1/4	0	1/4
y	0	1/4	0	1/4	0	1/4
z	0	1/4	0	1/4	0	1/4
β^{11}	2,6(1)	4,9(1)	2,8(1)	5,9(1)	3,8(1)	8,1(9)
C ¹²³		3,8(5)		6,5(5)		9,8(3)
d ¹¹¹¹		0 FIX		0 FIX		4(2)
d ¹¹²²		0 FIX		1,7(6)		7(6)
e ¹¹¹²³		0 FIX		0 FIX		0 FIX
f ¹¹¹¹¹¹		- 7(1)		- 12(1)		65(24)
f ¹¹¹¹²²		0 FIX		0 FIX		4(3)
f ¹¹²²³³		0,8(4)		1,8(7)		7(5)

$$Zr,Ca: \beta^{11} = \beta^{22} = \beta^{33} \quad [\cdot 10^{-2}]$$

$$O : \begin{array}{l} \beta^{11} = \beta^{22} = \beta^{33} \quad [\cdot 10^{-2}] \\ c^{123} \quad [\cdot 10^{-5}] \\ d^{1111} = d^{2222} = d^{3333} \quad [\cdot 10^{-5}] \\ d^{1122} = d^{1133} = d^{2233} \quad [\cdot 10^{-6}] \\ e^{11123} = e^{12223} = e^{12333} \\ f^{111111} = f^{222222} = f^{333333} \quad [\cdot 10^{-8}] \\ f^{111122} = f^{111133} = f^{112222} = f^{113333} = f^{222233} = f^{223333} \quad [\cdot 10^{-8}] \\ f^{112233} \quad [\cdot 10^{-8}] \end{array}$$

Tabelle 2: Verfeinerung nach F (Gram – Charlier Formalismus):

Zusammensetzung $\text{Zr}_{0,85} \text{Ca}_{0,15} \text{O}_{1,85}$						
Temperatur a_0	1170(6) K 5,158(5) Å		1370(7) K 5,194(6) Å		1770(9) K 5,225(5) Å	
Modell c: Splitlagen < 1 0 0 > harmonisch isotrop						
gew. R – Wert	5,91 %		9,00 %		5,94 %	
Güte	19		22		8,6	
Reflexe	25		23		21	
Parameter	6		5		4	
Skal.faktor 1	77(6)		63(8)		35(1)	
Skal.faktor 2	54(3)		48(5)		18(1)	
Extinktion g	0,05(1)		0,04(3)		0	
Atom	Zr,Ca	O	Zr,Ca	O	Zr,Ca	O
x	0	0,296(7)	0	0,29 FIX	0	0,29 FIX
y	0	1/4	0	1/4	0	1/4
z	0	1/4	0	1/4	0	1/4
B	2,8(2)	3,3(7)	3,0(3)	4,5(4)	3,9(1)	5,8(2)
Modell d: Splitlagen < 1 0 0 > harmonisch anisotrop						
gew. R – Wert	2,47 %		2,38 %		3,35 %	
Güte	8		6		5	
Reflexe	25		23		21	
Parameter	8		8		7	
Skal.faktor 1	79(3)		61(2)		36(1)	
Skal.faktor 2	56(2)		48(1)		19(1)	
Extinktion g	0,06(1)		0,04(1)		0	
Atom	Zr,Ca	O	Zr,Ca	O	Zr,Ca	O
x	0	0,295(3)	0	0,292(3)	0	0,289(8)
y	0	1/4	0	1/4	0	1/4
z	0	1/4	0	1/4	0	1/4
β^{11}	2,7(1)	5,0(7)	2,8(1)	6,9(6)	3,7(1)	4,9(9)
β^{22}	2,7	3,0(2)	2,8	3,7(2)	3,7	5,9(7)
β^{33}	2,7	3,0	2,8	3,7	3,7	5,9
β^{23}		1,2(2)		2,1(2)		2,5(6)

$$\text{Zr,Ca: } \beta^{11} = \beta^{22} = \beta^{33} \quad [\cdot 10^{-2}]$$

$$\text{O : } \begin{matrix} \beta^{11} \\ \beta^{22} \\ \beta^{23} \end{matrix} = \beta^{33} \quad \begin{matrix} [\cdot 10^{-2}] \\ [\cdot 10^{-2}] \\ [\cdot 10^{-2}] \end{matrix}$$

Tabelle 3: Verfeinerung nach F (Gram – Charlier Formalismus):

Zusammensetzung		$\text{Zr}_{0,85} \text{Ca}_{0,15} \text{O}_{1,85}$				
Temperatur a_0	1770(9) K 5,225(5) Å					
Modelle e&f: Anharmonische Temperaturfaktoren und Zwischengitterplatz						
gew. R – Wert	1,77 %			1,96 %		
Güte	3			3		
Reflexe	21			21		
Parameter	12			9		
Skal.faktor 1	36(1)			36(1)		
Skal.faktor 2	19(1)			19(1)		
Atom	Zr,Ca	O _{Fluorit}	O _e	Zr,Ca	O _{Fluorit}	O _f
Besetzung	1	0,87(4)	0,05(4)	1	0,87(2)	0,06(2)
x	0	1/4	0,37(1)	0	1/4	1/4
y	0	1/4	0,37	0	1/4	1/4
z	0	1/4	0,37	0	1/4	0,5
β^{11}	3,7(1)	5,7(2)	15(5)	3,8(1)	6,6(1)	19(5)
β^{33}						17(8)
β^{12}			– 4(3)			ε(1)
c^{123}		4,4(9)			6(1)	
d^{1111}		0 FIX				
d^{1122}		– 5(1)				
e^{11123}		0 FIX				
f^{111111}		9(2)				
f^{111122}		– 4(1)				
f^{112233}		0 FIX				

$$\text{Zr,Ca: } \beta^{11} = \beta^{22} = \beta^{33} \quad [\cdot 10^{-2}]$$

$$\begin{aligned} \text{O}_{\text{Fluorit}}: \quad & \beta^{11} = \beta^{22} = \beta^{33} \quad [\cdot 10^{-2}] \\ & c^{123} \quad [\cdot 10^{-5}] \\ & d^{1111} = d^{2222} = d^{3333} \quad [\cdot 10^{-5}] \\ & d^{1122} = d^{1133} = d^{2233} \quad [\cdot 10^{-6}] \\ & e^{11123} = e^{12223} = e^{12333} \\ & f^{111111} = f^{222222} = f^{333333} \quad [\cdot 10^{-8}] \\ & f^{111122} = f^{111133} = f^{112222} = f^{113333} = f^{222233} = f^{223333} \quad [\cdot 10^{-8}] \\ & f^{112233} \quad [\cdot 10^{-8}] \end{aligned}$$

$$\text{O}_e: \quad \begin{aligned} \beta^{11} &= \beta^{22} = \beta^{33} \quad [\cdot 10^{-2}] \\ \beta^{12} &= \beta^{13} = \beta^{23} \quad [\cdot 10^{-2}] \end{aligned}$$

$$\text{O}_f: \quad \begin{aligned} \beta^{11} &= \beta^{22} \quad [\cdot 10^{-2}] \\ \beta^{33} &\quad [\cdot 10^{-2}] \\ \beta^{12} &\quad [\cdot 10^{-2}] \end{aligned}$$

Die Lücke im Zentrum der Elementarzelle ist oktaedrisch von sechs Kationen und hexaedrisch von acht Sauerstoffionen umgeben. Der Abstand der Kationen zur Würfelmitte beträgt $0,5 \cdot a_0$, und der Abstand der O^{2-} Ionen zur Mitte der Zelle ist gleich $\frac{1}{4} \cdot 3^{1/2} \cdot a_0 = 0,433 \cdot a_0$. Ein Anion in der Mitte der Zelle müßte deshalb mit acht Anionen als nächsten Nachbarn wechselwirken. Es ist somit plausibel, daß das Zentrum der Elementarzelle hinsichtlich der potentiellen Energie ein ungünstiger Ort sein dürfte.

Aus Fourieranalysen von Neutronendaten erhält man Neutronenstreu-dichteverteilungen ("nuclear scattering density" [73]), die Einheit ist $10^{-12} \text{ cm} \cdot \text{\AA}^{-2}$. In den Abbildungen der Differenzfouriersynthesen ($F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}$) ist der Abstand der Höhenlinien $0,02 \cdot 10^{-12} \text{ cm} \cdot \text{\AA}^{-2}$, volle Linien entsprechen positiven Werten und strichlierte Linien negativen Werten. Der Nulldurchgang ist punktiert gezeichnet. Die in den Bildern ausgedruckten Zahlenwerte sind tausendfach überhöht und deshalb durch 1000 zu dividieren.

Die Abbildungen der *PDF* zeigen die Dichteverteilungen der Sauerstoffatome. Die Höhenlinien beginnen bei 0,1% der maximalen Dichte der Sauerstoffe und sind quasilogarithmisch abgestuft: 1, 2, 5, 10, 20, ... mal dem Anfangswert. Positive Bereiche werden durch volle Linien und negative Bereiche strichliert wiedergegeben.

Die Verbesserung der Differenzfouriersynthese ($F_{\text{obs}} - F_{\text{calc}}$) bei dem Übergang von Modell a mit harmonisch isotropem Temperaturfaktor B zu Modell d mit Splitlagen entlang $\langle 100 \rangle$ zeigt Abbildung 18 (Datensatz bei 1170 K gemessen). Bei Modell a schwanken die Dichteunterschiede zwischen $+0,06$ und $-0,093$ [$10^{-12} \text{ cm} \cdot \text{\AA}^{-2}$], dies entspricht etwa 2% der maximalen Dichte einer Fouriersynthese (F_{calc}). Die Dichtedifferenzen beim Splitlagenmodell sind deutlich geringer (Maximum 0,016, Minimum 0,022) und sind kleiner als 0,9% der maximalen Dichte von F_{calc} . Die Differenzfouriersynthese für das Modell b mit anharmonischen Temperaturfaktoren bis zur sechsten Ordnung für die Sauerstoffatome (Abbildung 19) ergab ähnliche Werte (Dichteunterschiede $< 0,9\%$ von $F_{\text{calc, max}}$).

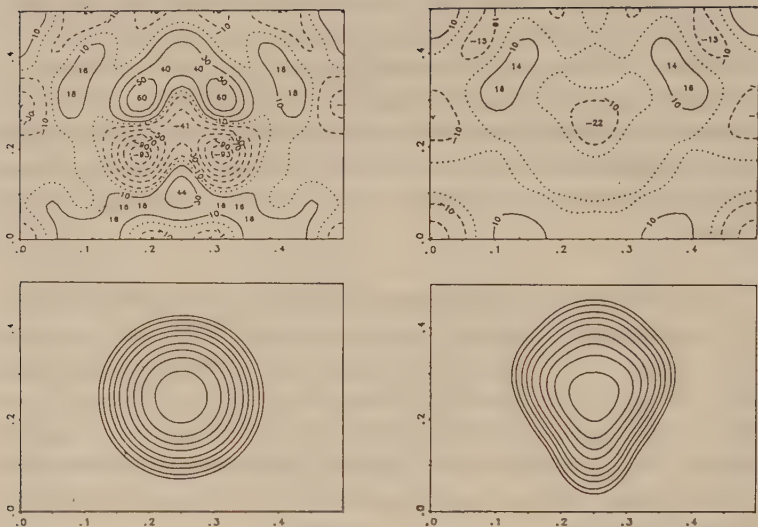


Abbildung 18: Ausschnitt der (110) Ebene mit Differenzfouriersynthesen (oben) und PDF (unten) bei 1170 K. Links für Modell a: harmonisch isotroper Temperaturfaktor, rechts für Modell d: Splitlagen $\langle 100 \rangle$.

Auffallend beim Vergleich ist das Verschwinden der positiven Dichtedifferenzen bei Modell b mit anharmonischen Temperaturfaktoren (Abbildung 19). Für das Sauerstoffatom mit der Punktsymmetrie $\bar{4}3m$ ist für den Temperaturfaktor dritter Ordnung nur der Term c^{123} erlaubt, die restlichen Terme verschwinden aufgrund der Symmetriebedingungen. Der Term c^{123} beschreibt (Willis et al. [62]), daß die thermischen Schwingungen des Sauerstoffatoms in Richtung $[111]$ – zu dem "Loch" in der Mitte der Flächen der Sauerstofftetraeder hin – eine größere Amplitude besitzen als in der entgegengesetzten Richtung $[\bar{1}\bar{1}\bar{1}]$, die zu einem benachbarten Zirkonatom zeigt. Dies kann durch das Modell b mit anharmonischen Temperaturfaktoren höherer Ordnung besser beschrieben werden, als durch das Modell d mit Splitpositionen entlang $\langle 100 \rangle$ und Temperaturfaktoren zweiter Ordnung, was die Abnahme der Überschußdichte in Richtung $\langle 111 \rangle$ neben den Lagen der Sauerstoffatome erklärt.

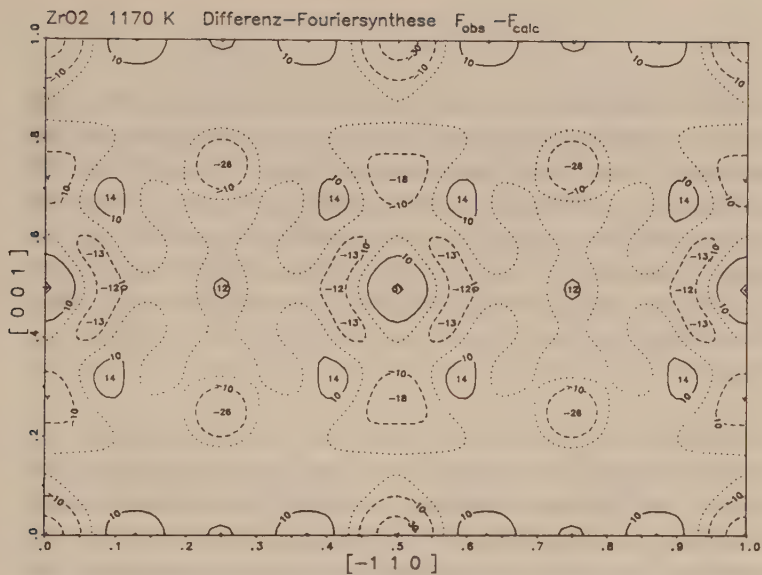


Abbildung 19: Differenzfouriersynthese bei 1170 K. Modell b: anharmonisch

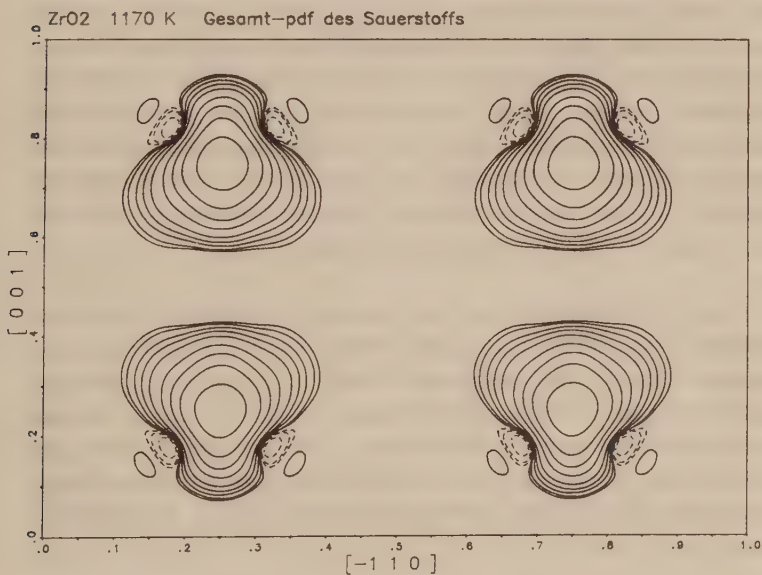


Abbildung 20: PDF der Sauerstoffatome bei 1170 K. Modell b: anharmonisch

Andererseits zeigt die *PDF* der Sauerstoffatome (Abbildung 20) in der Nähe der Sauerstofflagen negative Dichten ($\approx 1\%$ der Maximaldichte), die physikalisch sinnlos sind. Diese negativen Dichten in Bildern der *PDF* waren bei allen Verfeinerungen ab der Hinzunahme des Terms dritter Ordnung c^{123} beobachtbar. Da die Differenzfouriersynthesen für die beiden Modelle b und d nur geringe Unterschiede aufweisen und die *R*-Werte fast gleich groß sind (siehe Tabelle 1 und 2), kann man wegen der fehlenden negativen Bereiche der *PDF* das Splitatom-Modell vorziehen.

Bachmann und Schulz [65] zeigen, daß die Beschreibungen der Streudichten durch anharmonische Temperaturfaktoren (*dynamische* Fehlordnung) und Splitlagen (*statische* Fehlordnung) mathematisch gleichwertig sind. Von *dynamischer* Fehlordnung spricht man bei einer Verschmierung der *pdf* durch thermische Schwingungen, die Struktur wird aber weiterhin als geordnet bezeichnet. Anharmonische Temperaturfaktoren können allgemein immer durch Splitpositionen beschrieben werden, indem man statt höherer anharmonischer Terme zusätzliche Positionen einführt. Daraus folgt, das man mit einem Datensatz, der bei nur einer Temperatur gemessen wurde, nicht zwischen statischer und dynamischer Fehlordnung unterscheiden kann. Da die Beschreibung einer *pdf* mit zusätzlichen Lagen nicht eindeutig ist, treten bei einer Verfeinerung von Splitlagen oft hohe Korrelationen auf, und die Verfeinerung anharmonischer Temperaturfaktoren ist gewöhnlich einfacher.

In der Fluoritstruktur kann die Verteilung der Anionen jedoch so kompliziert sein, daß sie durch anharmonische Temperaturfaktoren bis zur sechsten Ordnung nicht ausreichend beschrieben wird, die Einführung zusätzlicher Lagen liefert dann oft bessere Resultate. So ist die kontinuierliche Verteilung der mobilen Ionen in Ionenleitern meist nur mit Hilfe mehrerer Positionen – die symmetrisch äquivalent sein können – beschreibbar. Ein Beispiel dafür gibt Bachmann [74] in einer Strukturanalyse von β - PbF_2 .

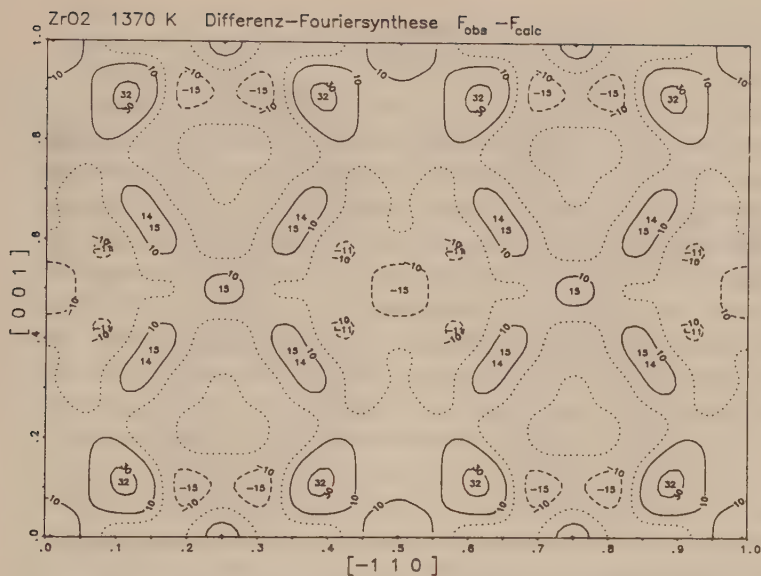


Abbildung 21: Differenzfouriersynthese bei 1370 K. Modell d: (Splitletzen $\langle 100 \rangle$).

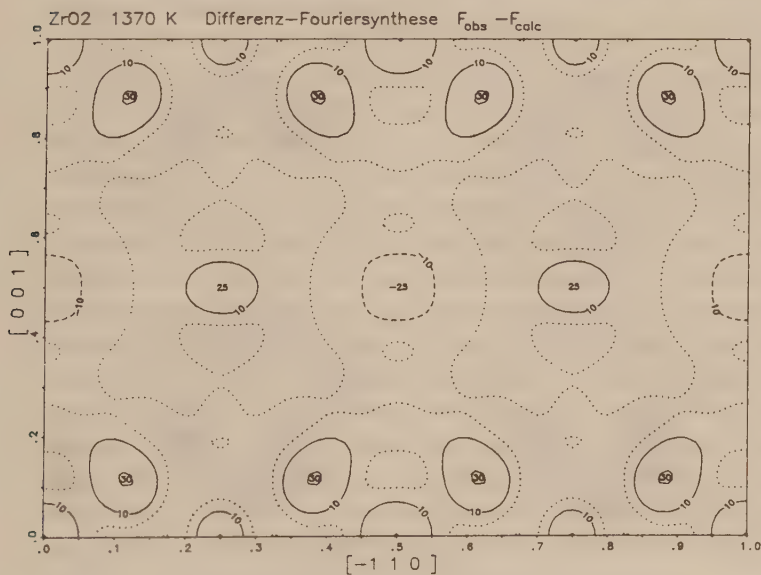


Abbildung 22: Differenzfouriersynthese bei 1370 K. Modell b: anharmonisch

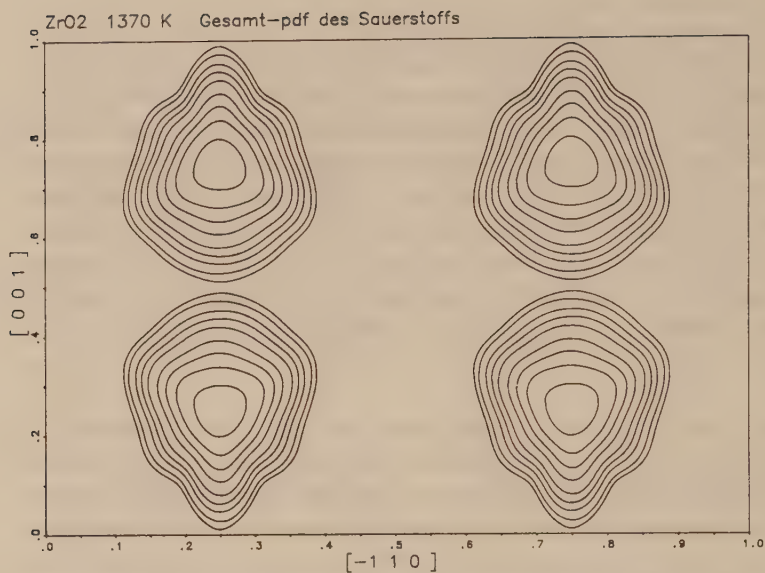


Abbildung 23: PDF der Sauerstoffatome bei 1370 K. Modell d: (Splittlagen $\langle 100 \rangle$).

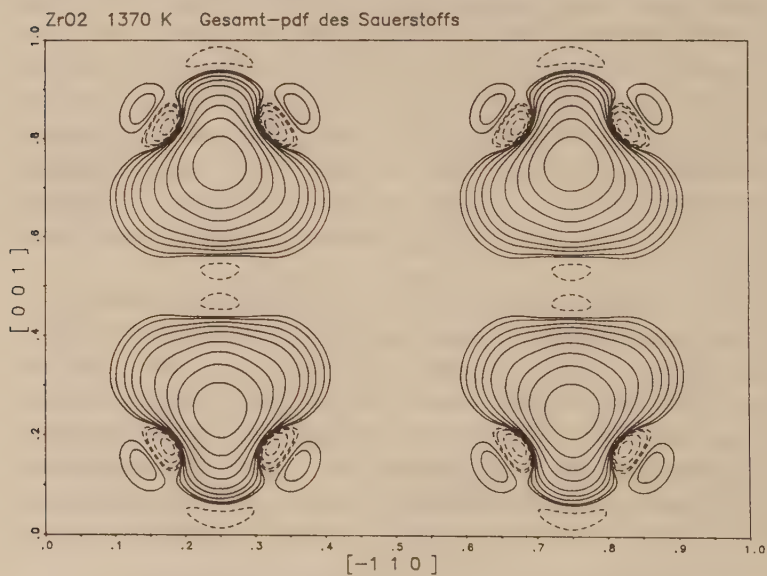


Abbildung 24: PDF der Sauerstoffatome bei 1370 K. Modell b: anharmonisch

Die Ergebnisse der Verfeinerungen für das Splitlagenmodell d und das Modell b mit anharmonischen Temperaturfaktoren bei 1370 K zeigen die Abbildungen 21 bis 24. In der Differenzfouriersynthese für Modell b (Abbildung 22) verschwinden wieder die beim Splitlagenmodell (Abbildung 21) erkennbaren Restdichten entlang $\langle 111 \rangle$, dafür sind die Dichtedifferenzen im Mittelpunkt der Zelle und zwischen zwei Sauerstoffatomen bei $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2})$ etwas größer. Die maximalen Restdichten liegen – wie bei den Verfeinerungen bei 1170 K – bei etwa 0,9% der maximalen Dichte einer Fouriersynthese (F_{calc}). Die gewichteten R–Werte der beiden Verfeinerungen weisen keinen signifikanten Unterschied auf: Splitlagenmodell 2,38% und Modell b mit anharmonischen Temperaturfaktoren 2,07%.

Das Bild (24) der Gesamt–pdf für das Modell b bei 1370 K zeigt negative Bereiche bis zu –1,3% der maximalen Dichte (1170 K: –1%). Die PDF ist bei 1370 K entlang $\langle 111 \rangle$ noch stärker verschmiert als bei 1170 K (Abbildung 20), was durch den größeren Wert des Terms dritter Ordnung c^{123} erklärt werden kann (siehe Tabelle 1).

Verfeinerungen der Modelle b und d mit dem bei 1770 K gemessenen Datensatz ergeben Differenzfouriersynthesen mit einer erhöhten Welligkeit. Die Restdichten steigen auf 3,9% (Modell b, Abbildung 26) und 1,8% (Modell d, Abbildung 25) der maximalen Streudichten von Fouriersynthesen (F_{calc}) an. Bei beiden Modellen treten Überschußdichten an den Kationenlagen und negative Werte an den Sauerstofflagen und nahe beim Mittelpunkt der Zelle auf. Bei der hohen Temperatur (1770 K) reichen wegen der hohen Mobilität der Sauerstoffionen offensichtlich weder anharmonische Temperaturfaktoren bis zur sechsten Ordnung noch das Splitlagenmodell zur Beschreibung der Struktur aus. Die Verschmierung der PDF in Richtung $[111]$ ist bei dieser Temperatur – gegenüber 1370 K – für beide Modelle merklich größer (Abbildung 27, 28). Bei Modell b (anharmonische Temperaturfaktoren) findet man außerdem zusammenhängende Bereiche mit Dichten über 1% der Maximaldichte zwischen den Sauerstofflagen in Richtung $[001]$.

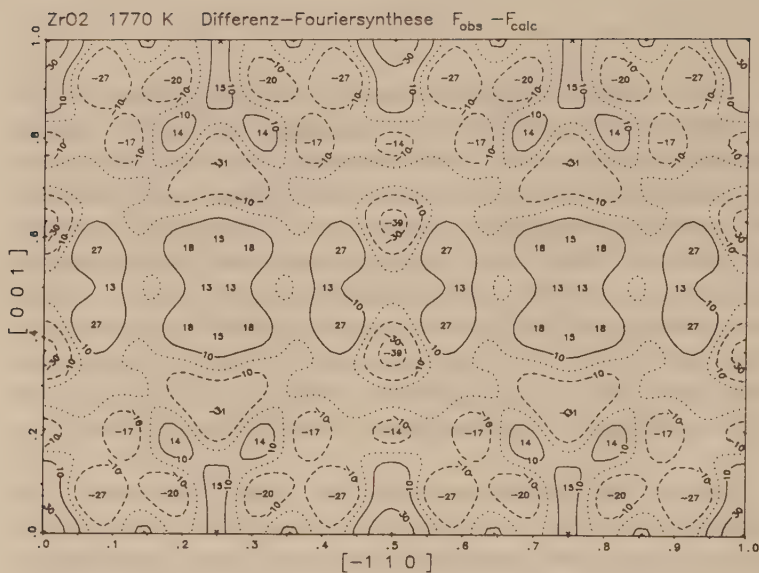


Abbildung 25: Differenzfouriersynthese bei 1770 K. Modell d: (Spitlagen $<100>$).

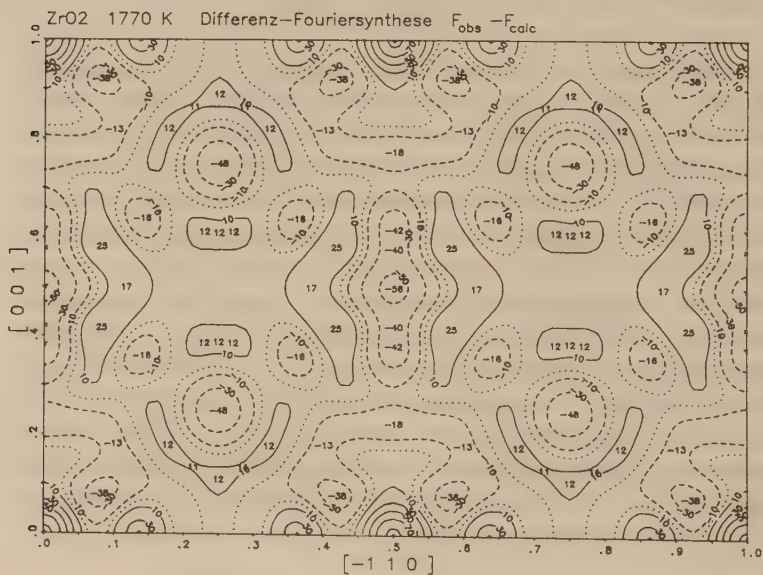


Abbildung 26: Differenzfouriersynthese bei 1770 K. Modell b: anharmonisch

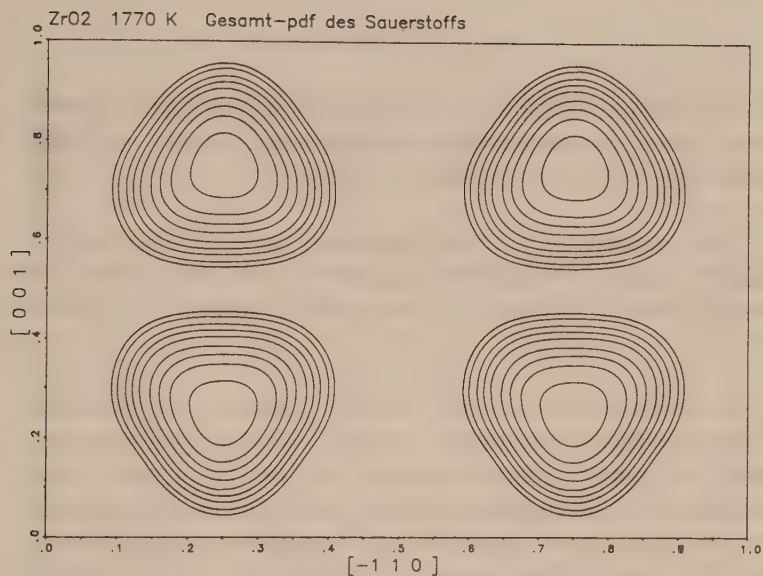


Abbildung 27: PDF der Sauerstoffatome bei 1770 K. Modell d: (Splitlagen $\langle 100 \rangle$).

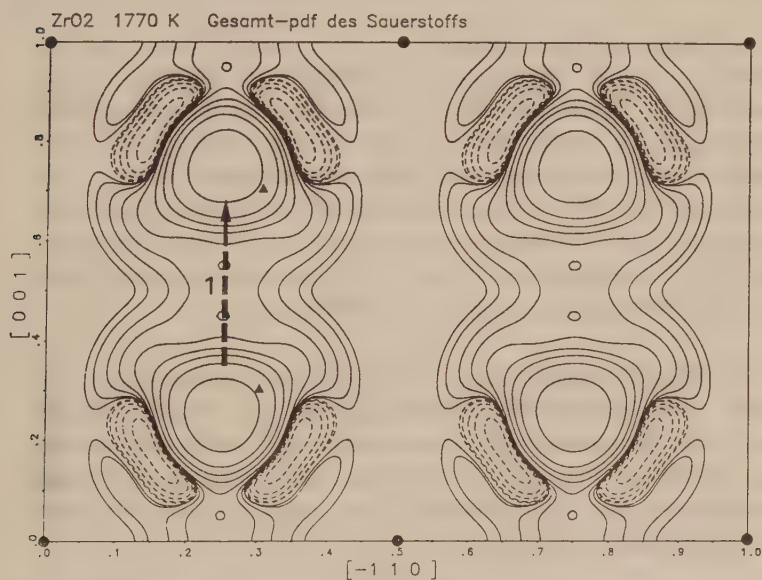


Abbildung 28: PDF der Sauerstoffatome bei 1770 K. Modell b: anharmonisch

Die großen negativen Bereiche der *PDF* in Abbildung 28 (mit Werten bis zu $-2,6\%$ der Maximaldichte) sind physikalisch sinnlos und bestätigen die Unzulänglichkeit des Modells b bei 1770 K.

In den Abbildungen 28, 31 und 32 sind die Lagen der Kationen durch Punkte markiert, die Dreiecke kennzeichnen die Flächenmitten der Tetraeder bei $(\frac{1}{3}, \frac{1}{3}, \frac{1}{3})$ und die Pfeile deuten eventuelle Leitungspfade an.

Die Verfeinerungen von zwei weiteren Modellen – mit Sauerstoffatomen auf Zwischengitterplätzen – ergaben bei 1770 K bessere Ergebnisse. Der Versuch, diese Modelle mit den bei 1170 K und 1370 K gemessenen Daten zu verfeinern, brachte keine Verbesserung gegenüber dem einfacheren Modell a mit harmonisch isotropen Temperaturfaktoren. Bei 1770 K ergab die Berechnung des gewichteten R-Werts für Modell e $1,77\%$ und für Modell f $1,96\%$ (siehe Tabelle 3).

In Modell e wurden zusätzlich zu den Sauerstoffatomen auf den idealen $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ Lagen (O_{Fluorit}) weitere – entlang $\langle 111 \rangle$ verschobene – Sauerstoffatome (O_e) eingeführt. Die durch die Stöchiometrie gegebene Gesamtbesetzung der Sauerstofflagen (0,925) wurde aufgeteilt, die Verfeinerung des Besetzungsverhältnisses $O_{\text{Fluorit}} : O_e$ ergab, daß etwa 5% der Sauerstoffatome auf den Zwischengitterplätzen $(\frac{1}{4} + \Delta x, \frac{1}{4} + \Delta x, \frac{1}{4} + \Delta x)$ liegen, mit $\Delta/a = \Delta x \approx 0,12$. Bei Modell f beträgt der Anteil der Sauerstoffatome (O_i) auf den Zwischengitterplätzen $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2})$ etwa 6% der Gesamtbesetzung der Sauerstofflagen.

Die Differenzfouriersynthesen der beiden Modelle (Abbildung 29, 30) zeigen deutlich geringere Restdichten gegenüber den Modellen mit Splitlagen oder anharmonischen Temperaturfaktoren. Die Dichtedifferenzen waren bei Modell e kleiner als $1,5\%$ und bei Modell f kleiner als $0,7\%$ der maximalen Dichten entsprechender Fouriersynthesen und sind vor allem um die Zellmittelpunkte konzentriert.

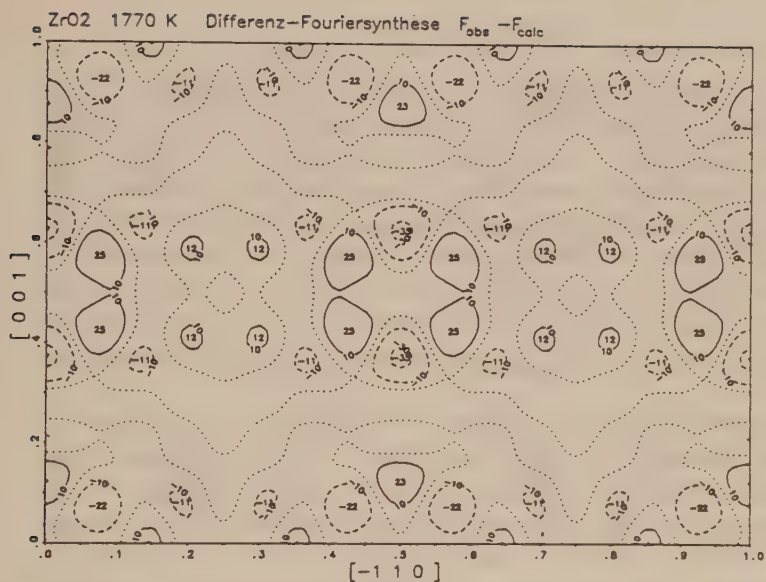


Abbildung 29: Differenzfouriersynthese bei 1770 K.

Modell e: Atom auf Zwischengitterplatz ($\frac{1}{4} + \Delta x, \frac{1}{4} + \Delta x, \frac{1}{4} + \Delta x$).

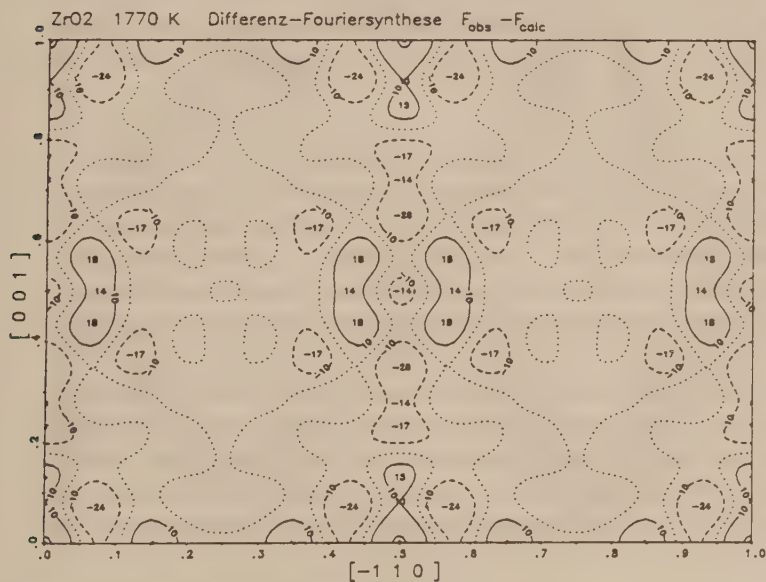


Abbildung 30: Differenzfouriersynthese bei 1770 K.

Modell f: Atom auf Zwischengitterplatz ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$).

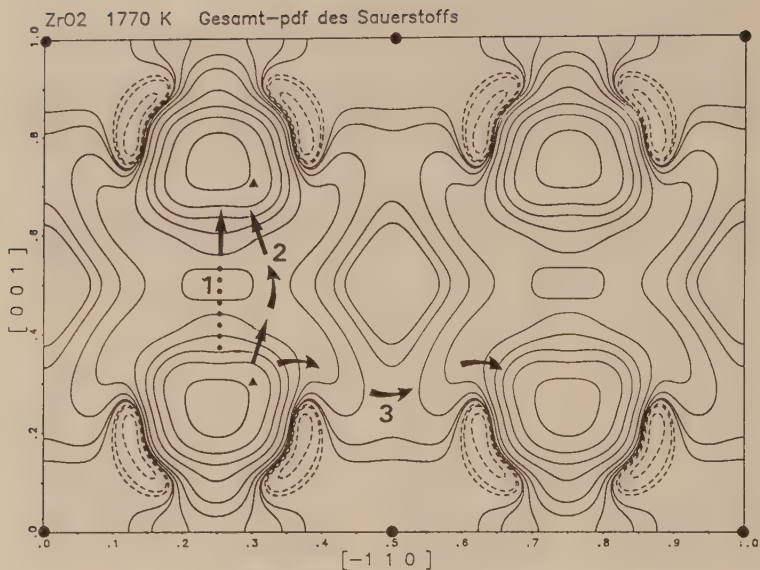


Abbildung 31: PDF der Sauerstoffatome bei 1770 K.

Modell e: Atom auf Zwischengitterplatz ($\frac{1}{4} + \Delta x, \frac{1}{4} + \Delta x, \frac{1}{4} + \Delta x$).

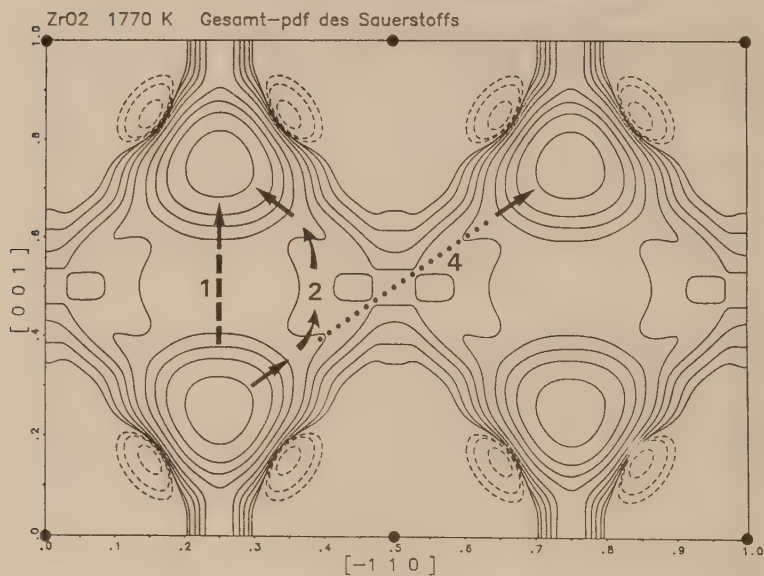


Abbildung 32: PDF der Sauerstoffatome bei 1770 K.

Modell f: Atom auf Zwischengitterplatz ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}$).

In den Darstellungen der Gesamt-*pdf* (Abbildungen 31, 32) sind die Bereiche mit negativen Dichten kleiner als beim Modell mit anharmonischen Temperaturfaktoren (b), die größten negativen Werte liegen bei 0,7% (Modell e) und 1,4% (Modell f) der maximalen Sauerstoffdichten. Bei beiden Modellen sind zusammenhängende Bereiche mit positiven Dichten über 1% der Maximaldichte in Richtung [001] erkennbar – wie schon bei Modell b bei 1770 K – und außerdem parallel $\bar{1}10$ durch den Zellmittelpunkt, was auf eine kontinuierliche Verteilung der zur Leitfähigkeit beitragenden Sauerstoffionen hinweist.

Bei (statisch) fehlgeordneten Kristallen – die man häufig unter Ionenleitern findet – kann man aus den elastisch gestreuten Braggintensitäten nur eine gemittelte Struktur berechnen, die sogenannte Überlagerungsstruktur. Die *pdf* und der Temperaturfaktor haben dann eine andere physikalische Bedeutung, da die *pdf* – wegen der Überlagerung räumlich getrennter Dichten durch die Mittelung – nicht mehr allein thermische Schwingungen beschreibt. Bei der Berechnung des Potentials aus der Gesamt-*pdf* erhält man dann ein temperaturabhängiges, *scheinbares* Potential ("pseudo potential" [65]). Für geordnete Strukturen sind dagegen die effektiven Einteilchenpotentiale näherungsweise temperaturunabhängig.

Splitlagen und anharmonische Schwingungen können durch die Temperaturabhängigkeit des aus der Gesamt-*pdf* berechneten Potentials oder den Verlauf der harmonischen Temperaturfaktoren unterschieden werden. Eine eindeutige Unterscheidung kann nach Bachmann [74] nur bei gleichzeitiger Betrachtung der Temperaturabhängigkeit des scheinbaren Potentials und der Temperaturfaktoren getroffen werden.

Verschiedene Potentialschnitte wurden nach Gleichung (5.7) aus der Gesamt-*pdf* berechnet, die Schnittlagen zeigt Abbildung 17. Die vollen Linien in den Abbildungen der Potentialschnitte entsprechen Bereichen der *PDF* mit einer Dichte von mehr als 1% der maximalen Dichte, die Bereiche zwischen 1% und 0,1% sind punktiert gezeichnet.

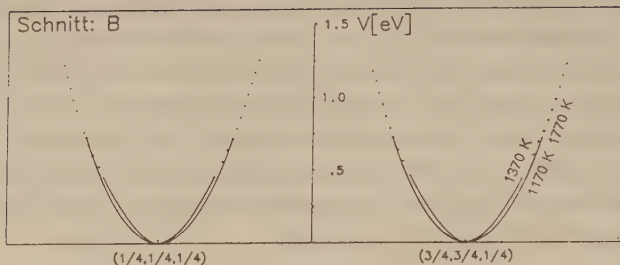


Abbildung 33: Potential aus der Gesamt-pdf bei 1170 K, 1370 K und 1770 K für das Splitlagenmodell d, Schnitt B.

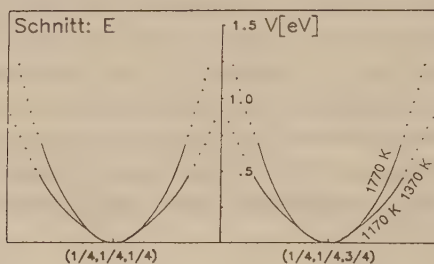


Abbildung 34: Potential aus der Gesamt-pdf bei 1170 K, 1370 K und 1770 K für das Splitlagenmodell d, Schnitt E.

Die für das Splitlagenmodell d berechneten Potentiale sind für 1170 K und 1370 K näherungsweise temperaturunabhängig (Schnitte B und E, Abbildungen 33 und 34). Bei Modell b mit anharmonischen Temperaturfaktoren gilt dies nur für den Schnitt E parallel [001] (Abbildung 35). In Richtung $[\bar{1}10]$ wird das Potential beim Übergang von 1170 K auf 1370 K flacher (B, Abbildung 36). Die Aufspaltung der beiden Kurven ist jedoch erst dort zu erkennen, wo das Potential aus Werten der PDF berechnet wurde, die unter 1% der Maximaldichte liegen und deshalb relativ unsicher sind.

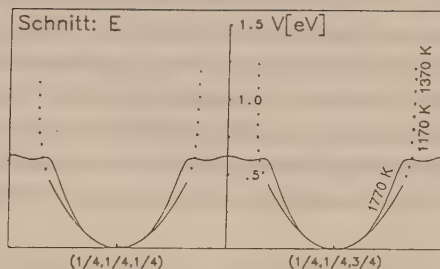


Abbildung 35: Potential aus der Gesamt-pdf bei 1170 K, 1370 K und 1770 K für Modell b (anharmonische T-Faktoren), Schnitt E.

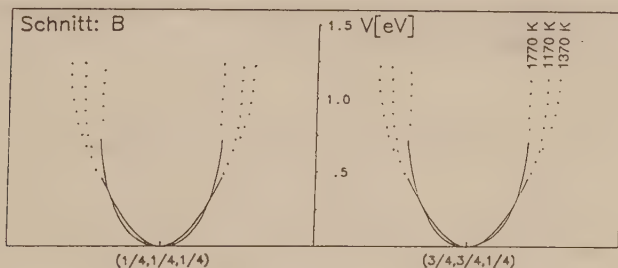


Abbildung 36: Potential aus der Gesamt-pdf bei 1170 K, 1370 K und 1770 K für Modell b (anharmonische T-Faktoren), Schnitt B.

Eine Extrapolation der harmonischen Temperaturfaktoren B auf 0 K für das Modell a ergab einen statischen Anteil (mittlere quadratische Auslenkung: $\langle u^2 \rangle \approx 0,025 \text{ \AA}^2$). Zusammen mit der Abflachung des Potentials bei höherer Temperatur, wird dadurch das Splittlagenmodell bei 1170 K und 1370 K unterstützt. Die steilen Potentialkurven für 1770 K entsprechen vermutlich nicht der Realität, da die beiden Modelle b und d die Struktur bei dieser Temperatur nur unzulänglich beschreiben.

Verschiedene Leitungspfade in Ionenleitern mit Fluoritstruktur wurden von Schulz [75] beschrieben. Danach bewegt sich ein zur Leitung beitragendes Anion nach einem Sprung durch eine Tetraederfläche zunächst

in Richtung $\langle 111 \rangle$. Normalerweise kreuzt es dann nicht das energetisch ungünstige Zentrum der Zelle, sondern biegt kurz vorher ab und kehrt wieder durch eine Tetraederfläche auf eine tetraedrische Lage zurück. Solche Wege sind in Abbildung 17 angedeutet (A, D, F, G). Bei hohen Temperaturen können stark angeregte Anionen eventuell auch entlang Pfad H die Oktaederlücke passieren. Der Pfad E beschreibt einen sehr ungünstigen Weg durch die gemeinsame Kante von zwei Tetraedern.

Dieser Pfad ist in der Darstellung der *PDF* für das – bei 1770 K unzureichende – Modell b angedeutet (Abbildung 28, Weg "1"), die zugehörige Potentialkurve ist in Abbildung 35 zu sehen.

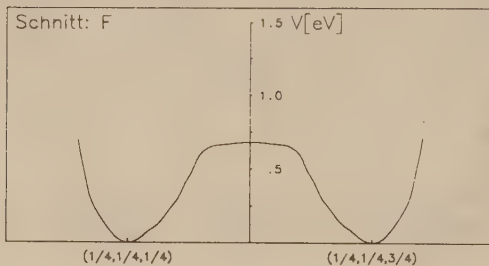


Abbildung 37: Potential aus der Gesamt-pdf bei 1770 K für Modell e ($1/4 + \Delta x, 1/4 + \Delta x, 1/4 + \Delta x$), Schnitt F $\Leftrightarrow$ Weg "2".

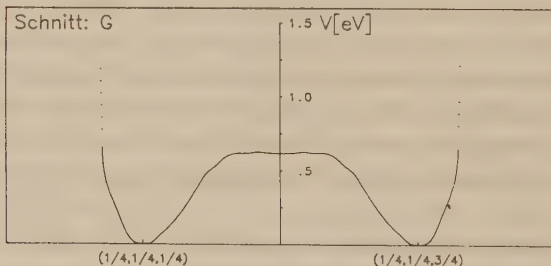


Abbildung 38: Potential aus der Gesamt-pdf bei 1770 K für Modell f ($1/4, 1/4, 1/2$), Schnitt G $\Leftrightarrow$ Weg "2".

Plausiblere Leitungspfade erhält man aus der *PDF* der beiden Modelle mit Atomen auf Zwischengitterplätzen. Wahrscheinliche Wege sind in den Abbildungen 31 (Modell e mit Zwischengitterplatz $(\frac{1}{4} + \Delta x, \frac{1}{4} + \Delta x, \frac{1}{4} + \Delta x)$) und 32 (Modell f mit Zwischengitterplatz $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$) mit "2" bezeichnet. Die entsprechenden Potentialkurven für Modell e (Abbildung 37, Schnitt F) und für Modell f (Abbildung 38, Schnitt G) mit niedrigen Schwellen von etwa 680 meV und 600 meV unterstützen diese Annahme.

Der Verlauf der Höhenlinien der Dichteverteilung in Abbildung 31 (*PDF*, Modell e) deutet einen weiteren möglichen Weg entlang "3" an. Die Potentialschwelle für den Pfad "1" parallel [001] ist nach Abbildung 39 etwas höher als die Schwelle für den günstigeren Weg "2" (Abb. 37).

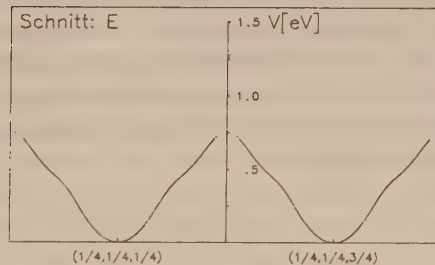


Abbildung 39: Potential aus der Gesamt-pdf bei 1770 K für Modell e $(\frac{1}{4} + \Delta x, \frac{1}{4} + \Delta x, \frac{1}{4} + \Delta x)$, Schnitt E $\Leftrightarrow$ Weg "1".

Bei Modell f ist die in Abbildung 40 sichtbare Potentialschwelle für Weg "1" in Abbildung 32 sehr niedrig (≈ 500 meV), was bei einer teilweisen Besetzung des Zwischengitterplatzes $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2})$ plausibel ist. Neben dem auch für Modell e erhaltenen Weg "2" und dem eigentlich ungünstigeren Weg "1" durch eine Tetraederkante ist in Abbildung 32 noch der Weg "4" durch die Mitte der Zelle eingezeichnet.

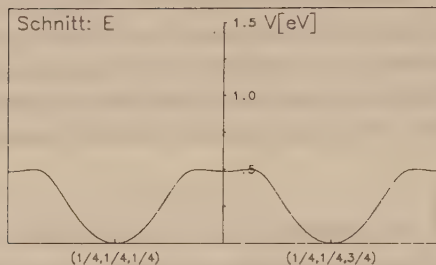


Abbildung 40: Potential aus der Gesamt-pdf bei 1770 K für Modell f ($1/4^{1/4}1/2$), Schnitt E $\Leftrightarrow$ Weg "1".

Das Potential entlang des in Abbildung 32 eingezeichneten Wegs "4" über die Oktaederlücke zeigt Abbildung 41. Die Schwelle liegt bei 660 meV und die Dichte sinkt nicht unter 1% des maximalen Werts der PDF. Danach könnten bei 1770 K stark angeregte Sauerstoffionen auch auf einem Pfad entlang $\langle 111 \rangle$ die – energetisch ungünstige – Lücke im Zentrum der Zelle überqueren.

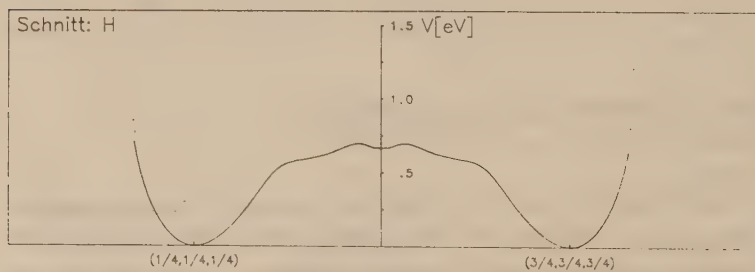


Abbildung 41: Potential aus der Gesamt-pdf bei 1770 K für Modell f ($1/4^{1/4}1/2$), Schnitt H $\Leftrightarrow$ Weg "4".

7. Diskussion

7.1 Statische Ordnungen

Die Ergebnisse der Strukturanalyse für die beiden Messungen bei 1170 und 1370 K unterscheiden sich nicht qualitativ voneinander. Deswegen soll auch eine diesbezügliche Diskussion gemeinsam geführt werden. Die vage Vermutung, daß sich die in reinem ZrO_2 ablaufende Phasenumwandlung in strukturellen Anomalien in kubisch stabilisiertem Zirkonia widerspiegeln würde, konnte somit nicht bestätigt werden.

Vergleicht man die beiden prinzipiellen Wege (Kapitel 5), die Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Sauerstoffionen korrekt zu beschreiben, nämlich mittels einem *Splitatom-Modell parallel <100>* beziehungsweise einem *anharmonischem Temperaturfaktorformalismus*, so ergeben sich keine zwingenden Argumente aus den üblichen Beurteilungskriterien (R-Faktor, "goodness of fit", Differenzfouriersynthese), welche die eine oder andere Beschreibung zwingend favorisieren würden. Da man bei der Benutzung des *anharmonischen Temperaturfaktorformalismus* – wenn auch geringe – negative Werte der *pdf* in Kauf nehmen muß, ein Splitatom-Modell hingegen ohne dieser unphysikalischen Beschreibung auskommt, soll letzterem der Vorzug gegeben werden. Auf Splitlagen weisen auch der statische Anteil bei der Extrapolation der isotropen Temperaturfaktoren auf 0 K und die Temperaturabhängigkeit des Potentials hin. Es bleibt jedoch festzuhalten, daß zwischen den beiden Modellen nur ein relativ geringer Qualitätsunterschied besteht.

Anharmonische Temperaturbewegungen sind jedoch deswegen keineswegs auszuschließen, die wohl beste Beschreibung würde in einer *Mischung* des Splitatom-Modells mit dem genannten Temperaturfaktorformalismus liegen. Dieser Weg ist jedoch aus rein praktischen Gründen (Parameterzahl) bei der Analyse nicht gangbar.

Verschiebungen der Sauerstoffionen aus den idealen ($\frac{1}{4}\frac{1}{4}\frac{1}{4}$) Positionen können als typisch für Zirkonia angesehen werden (Cheetham [76]).

Speziell für das System $\text{CaO}-\text{ZrO}_2$ werden solche Verschiebungen entlang $\langle 100 \rangle$ von Morinaga et al. [40] angegeben. Der hier gefundene Zahlenwert von $\Delta/a \approx 0,04$ (siehe Tabelle 2) ist dabei kleiner als der von Aldebert und Traverse [51] für das reine ZrO_2 (bei 1600 K) angegebene Wert von $\Delta/a \approx 0,06$, wobei zu berücksichtigen ist, daß letztere Autoren gleichzeitig nur einen isotropen Temperaturfaktor B für die Sauerstoffe mitverfeinerten.

Da über die Auswertung von Bragg-Intensitäten nur ein Bild einer gemittelten Atomanordnung gewonnen werden kann, lassen sich die gefundenen Split-Positionen unterschiedlich deuten. Im einfachsten Fall ließe sich an eine tatsächliche Verschiebung der O^{2-} Ionen entlang einer der – im kubischen System – sechs gleichwertigen $\langle 100 \rangle$ Richtungen in statistischer Weise innerhalb einer Elementarzelle denken. Die im Sauerstoffteilkitter vorhandenen Leerstellen bleiben damit vollkommen außer Betracht. Es ist jedoch plausibler anzunehmen, daß die unmittelbare Nachbarschaft einer solchen Leerstelle die Verschiebungsrichtung der Sauerstoff-Nachbarn ganz wesentlich beeinflusst:

Durch einen Defekt dieser Art wird ein elastisches Verzerrungsfeld induziert, das im allgemeinen langreichweitig ist und somit die Lage der Nachbaratome beeinflussen kann.

Fehlende O^{2-} Ionen bedingen eine effektiv positive Überschußladung am Ort der Leerstelle (die eventuell durch ein benachbartes Ca^{2+} Kation zum Teil kompensiert wird). Auch Coulombkräfte sind langreichweitig und dürften somit einen ganz wichtigen Einfluß auf die Positionen der Ionen ausüben.

Ein weiterer Punkt betrifft die kristallchemischen Bindungsverhältnisse. Da Zr^{4+} nach klassischer Vorstellung eine Koordinationszahl 7 anstrebt, könnten sich die in der Umgebung einer Leerstelle befindlichen O^{2-} Ionen entsprechend den neuen Bindungsverhältnissen rearrangieren. Diese Vorstellung wird von Shih Ming Ho [46] favorisiert.

Welcher Einfluß letztlich entscheidend ist, kann und soll an Hand der vorliegenden Ergebnisse nicht entschieden werden. Es ist jedoch klar, daß aus den genannten Gründen die Verschiebungen entlang $\langle 100 \rangle$ nicht unkorreliert auftreten. Diese Fragestellung läßt sich erst nach sorgfältiger Analyse der diffusen Fehlordnungsstreuung beantworten (dies war jedoch nicht Inhalt vorliegender Dissertationsarbeit). In jedem Falle bedeutet die korrelierte Verschiebung die Ausbildung von (Mikro-) Clustern oder Domänen, die ihrerseits auch wieder korreliert sein können [private Mitteilung von R. Neder].

Aus einfachen geometrischen Überlegungen (Ionenradien), wie sie auch von Aldebert [51] durchgeführt wurden, ist klar, daß mit einer Verschiebung eines Ions in einer bestimmten $[100]$ -Richtung auch eine Verlagerung eines in dieser Richtung benachbarten O^{2-} Ions verknüpft ist, bis eine weitere Leerstelle auftritt. In diesem Sinne kann von einer tetragonalen Verzerrung innerhalb eines Clusters gesprochen werden. Doch ist diese Beschreibung sicher nur eine grobe Näherung, da Relaxationen der Nachbarkationen unberücksichtigt bleiben. Die vorliegenden Verhältnisse sind sicher noch komplizierter.

Es wurde bisher stillschweigend angenommen, daß relativ wenige Leerstellen vorhanden sind. Dies ist im vorliegenden Fall keineswegs gegeben: Durch die Stöchiometrie bedingt sind Leerstellen im Sauerstoffteilgitter sicher nicht isoliert zu diskutieren, da durchschnittlich 0,6 Leerstellen pro Elementarzelle anzusetzen sind. Auch dieser Aspekt kann erst über die Aufstellung eines adäquaten Fehlordnungsmodells berücksichtigt werden.

Basierend auf Neutronen-Pulverdaten vermuten Steele und Fender [35], daß nur Sauerstoffatome, die den Leerstellen benachbart sind, solche Verschiebungen erleiden. Geht man von dieser Vorstellung aus und nimmt eine statistische Verteilung der Leerstellen im Sauerstoffteilgitter an, so würde dies im vorliegenden Fall bedeuten, daß rund die Hälfte aller O^{2-} Ionen verschoben sind, wenn nur nächste Nachbarkoordination (6) betrachtet wird. Der ermittelte Wert von $\Delta/a \approx 0,04$ wäre somit

ein Mittelwert über verschobene und unverschobene O^{2-} Ionen, die tatsächlichen Werte (für einen Teil der O^{2-} Ionen) würden somit größer. Es ist plausibel anzunehmen, daß die Annahme zweier Sorten von Sauerstoffionen (verschoben – unverschoben) nur eine Vereinfachung der tatsächlichen Verhältnisse ist. Ein korrektes Bild müßte eine Verteilungsfunktion für den Verschiebungsparameter angeben.

Diese Diskussion sollte zeigen, daß das vorliegende Ergebnis eines $\langle 100 \rangle$ Splitlagen – Modells nur ein sehr pauschales Bild ergibt, das erst über die Deutung der diffusen Streuercheinungen weiter aufgeklärt und präzisiert werden kann.

Als wesentliche Punkte seien jedoch festgehalten:

Die Angabe einer *kubisch* stabilisierten Zirkoniastruktur darf nicht in dem Sinne verstanden werden, daß die kubische Fluoritstruktur innerhalb einer Zelle realisiert ist. Zumindest lokal über einige Zellen hinweg kommt es zur Ausbildung von Bereichen mit deutlich abweichender (fehlgeordneter) Struktur. Erst die (inkohärente ?) Überlagerung ergibt in erster Näherung – im Gesamtmittel – *kubisches* Zirkonia. Der Zahlenwert von $\Delta/a \approx 0,04$ für die Abweichungen von den Idealpositionen ist im Einklang mit dem Wert, der sich aus einer (vorläufigen) Interpretation der diffusen Streuung ergibt: $\Delta/a \approx 0,02 \dots 0,03$ [R. Neder, private Mitteilung].

7.2 Kinetisches Modell

Bei 1770 K ergibt die Analyse der Sauerstoffteilstruktur mittels anharmonischer Temperaturfaktoren und zusätzlichen Sauerstoffatomen auf Zwischengitterplätzen entlang $\langle 111 \rangle$ oder bei $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2})$ die besten Ergebnisse (siehe Tabelle 3). Zwingend ergibt sich daraus, daß sich ein merklicher Anteil der Sauerstoffionen weitab von der ursprünglichen Position befindet. Die vorliegenden Ergebnisse sind somit mit der Vorstellung eines mobilen Teilgitters der O^{2-} Ionen – zumindest bei hohen Temperaturen – interpretierbar. Dieser Befund steht sehr gut mit der

Beobachtung in Einklang, daß kubisch stabilisiertes Zirkonia (dieser Zusammensetzung) bei hohen Temperaturen eine deutliche Ionenleitfähigkeit aufweist (Nakamura [77]). Es bietet sich somit an, die vorliegenden strukturellen Ergebnisse im Hinblick auf die möglichen Diffusionswege und Diffusionsbarrieren zu deuten [78].

Der Aspekt der Ionenleitung spielt sicher auch schon bei Temperaturen von 1200 – 1400 K eine Rolle, doch konnte – aus dem weiter oben genannten Grund – eine diesbezügliche Analyse bei tieferen Temperaturen nicht durchgeführt werden.

Sowohl die relevanten Schnitte durch die pdf (Abbildungen 31 und 32) als auch die vollkommen äquivalenten Angaben über die effektiven Einteilchen – Potentiale zeigen, daß sich die Sauerstoffionen längs $\langle 100 \rangle$ Pfaden oder aber auf Wegen, die nicht sehr weit von dieser Richtung entfernt liegen, bewegen. Analysiert wurden beispielsweise auch parabolische Pfade, die – ausgehend von der Idealposition in Richtung [111] – einen Verlauf parallel [100] im Scheitelpunktbereich aufweisen (Abbildung 17). Offensichtlich sind in diesen Richtungen die geringsten Potentialbarrieren zu überwinden. Weniger wahrscheinlich scheinen Wege parallel $\langle 110 \rangle$ oder längs der Raumdiagonalen $\langle 111 \rangle$ – über die Mitte der Elementarzelle hinweg – zu sein. Diese Beobachtung deckt sich mit denen in einer Reihe anderer Verbindungen mit Fluoritstruktur [75].

Eine merkliche Verschmierung der Aufenthaltswahrscheinlichkeiten der Kationen läßt sich nicht beobachten. Somit dürfte die beobachtete Ionenleitfähigkeit allein einer Anionenleitfähigkeit zuzuordnen sein.

Es ist plausibel anzunehmen, daß die Diffusion entsprechender Sauerstoffe über die vorhandenen Leerstellen erfolgt. Doch bedarf dieser Punkt einer weiteren Klärung über die Analyse quasielastischer Streuung (Q – Abhängigkeit der Linienbreite). Eine weitergehende Diskussion dieses Punktes soll hier nicht erfolgen.

Aus den Abbildungen 37 bis 41 können Zahlenwerte für V_{eff} für verschiedene Schnitte entnommen werden. Offensichtlich liegen die niedrigsten Schwellenwerte für die Sauerstoffe entlang den oben genannten Richtungen bei rund 500–600 meV. Die Potentialbarrieren längs anderer Richtungen liegen merklich höher. Diese Zahlenwerte erscheinen vernünftig: Vergleicht man sie einer mittleren thermischen Energie kT des Sauerstoffes, so läßt sich der Anteil von Sauerstoffionen, der diese Barrieren bei $T = 1770 \text{ K}$ überwinden kann, zu rund 3% abschätzen.

Werte für die Ionenleitfähigkeit und die entsprechende Aktivierungsenergie wurden von Etsell und Flengas [79] angegeben, speziell für kubisch stabilisiertes Zirkonia mit 15 Mol% CaO ein Wert von $E_a \approx 1,2 \text{ eV}$. Bei dotierten Oxiden mit Sauerstoffionenleitfähigkeit sind die Dotierungen üblicherweise mit den ladungsausgleichenden Sauerstoffleerstellen assoziiert. Die Aktivierungsenergie besteht dann nach Kilner und Brook aus zwei Anteilen, der wahren Aktivierungsenergie (ΔH_M) für das Wandern der Ladungen und Energietermen (ΔH_a) für die Bildung von Defekten: $E_a = \Delta H_M + \frac{1}{2}\Delta H_a$ (bei einer Dotierung mit zweiwertigen Kationen). Bei hohen Temperaturen existieren mit großer Wahrscheinlichkeit freie, nicht an Dotierungskationen gebundene Leerstellen, und man erhält dann für die Aktivierungsenergie: $E_a \approx \Delta H_M$. Kilner et al. [80] geben für CaO-stabilisiertes Zirkonia den Wert $\Delta H_M \approx 0,68 \text{ eV}$ an, der in sehr schöner Übereinstimmung mit den gefundenen Potentialschwellwerten ist.

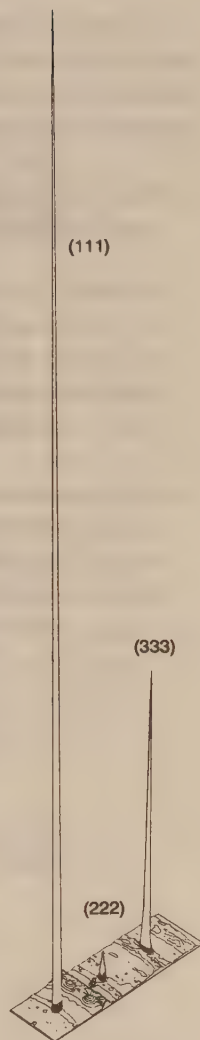
Andererseits sollten diese Werte nicht überinterpretiert werden, indem eine quantitative Übereinstimmung mit den Leitfähigkeitsdaten herzustellen versucht wird. Zum einen sind es nicht die wahren Potentiale die für diese Abschätzung verwendet wurden (siehe Kapitel 6). Zum anderen ist es völlig offen, welche Rolle Fehlstellen oder Fehlordnungsmechanismen anders als der genannten Art für die Leitfähigkeit spielen.

8. Diffuse Streuung und Fehlordnung

Abweichungen vom idealen translationssymmetrischen Aufbau einer Kristallstruktur machen sich allgemein in einem mehr oder minder stark modulierten diffusen Untergrund bemerkbar. Die Analyse von Fehlordnungsproblemen bedingt somit eine möglichst präzise Vermessung diffuser Streuteile, die in der Regel schwach (10^{-2} bis 10^{-3}) im Vergleich zur Intensität von Braggreflexen sind (Abbildung 42). Dies hat zur Folge, daß auf einen geringen Streuuntergrund der Apparatur, insbesondere aber der "Probenumgebung" geachtet werden muß. Ein Hauptziel bei der Entwicklung des Neutronenstreuofens war somit, seinen Streubeitrag äußerst niedrig zu halten.

Aus Röntgen-, Neutronen- und Elektronenbeugungsaufnahmen ist bekannt, daß Zirkonia merkliche diffuse Streuteile aufweist. Die zugrundeliegenden Fehlordnungerscheinungen sind bisher keineswegs geklärt. Verschiedene Ansätze basieren auf Interpretationen über Mikrodomänen [36], Fehlstellen-Clusterbildung [42] oder Ausscheidungen von tetragonalen oder monoklinen Zirkonia-Teilchen in einer kubischen Matrix [48]. Für einen umfassenden Bericht sei auf [81] verwiesen.

Abbildung 42:
Intensitätsverhältnisse
von Braggreflexen und
diffuser Streuung.



Die Qualität des Streuofens wurde nun an der Vermessung diffuser Streuerscheinungen in der (hll)–Ebene – der relevanten Ebene für die Beobachtung diffuser Phänomene – überprüft. Aus den Abbildungen 42 bis 46 werden folgende diffuse Streuanteile ersichtlich:

- a) Eine schwach modulierte ausgedehnte diffuse Streuung, die auch schon von Osborn et al. [52] beobachtet wurde.
- b) Schwache diffuse Maxima, die sich mit Satellitenvektoren $\tau = \pm(\pm 0,2 \pm 0,2 \pm 0,4)$ um *ausgelöschte* Reflexe identifizieren lassen. Diese beiden Befunde konnten von Neder [private Mitteilung] verifiziert werden und noch bei 1500 K – mit dem beschriebenen Ofen – nachgewiesen werden.
- c) In der genannten Streuebene wurden beim Abrastern noch weitere schwache Reflexe bei (1,83 1,83 1,83) und (1,92 1,92 1,92) nachgewiesen. Schnitte längs [111] (Abbildung 43) lassen diese Maxima deutlich erkennen.

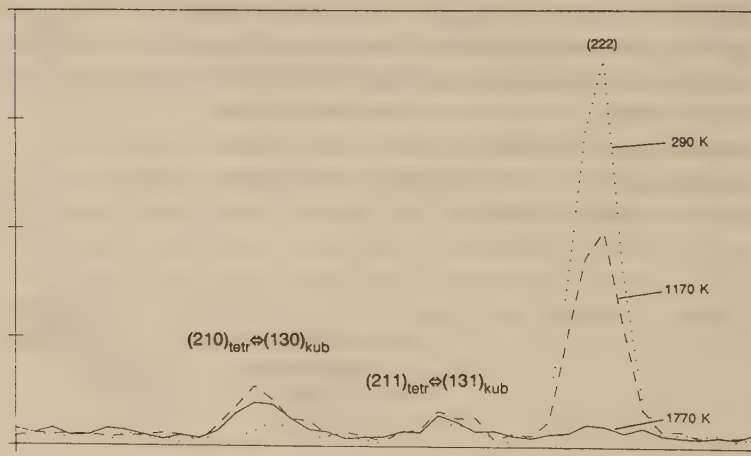


Abbildung 43: Temperaturabhängigkeit des Reflexes (222) und zwei Reflexe, die von tetragonalen Ausscheidungen stammen können.

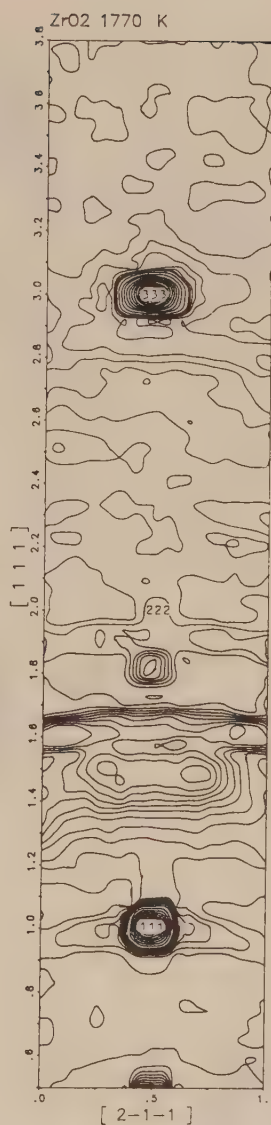


Abbildung 44: Ausschnitt der (hkl)-Ebene mit diffusen Intensitäten bei 290 K und 1770 K. Das linke Bild ist die Höhenliniendarstellung von Abbildung 42.

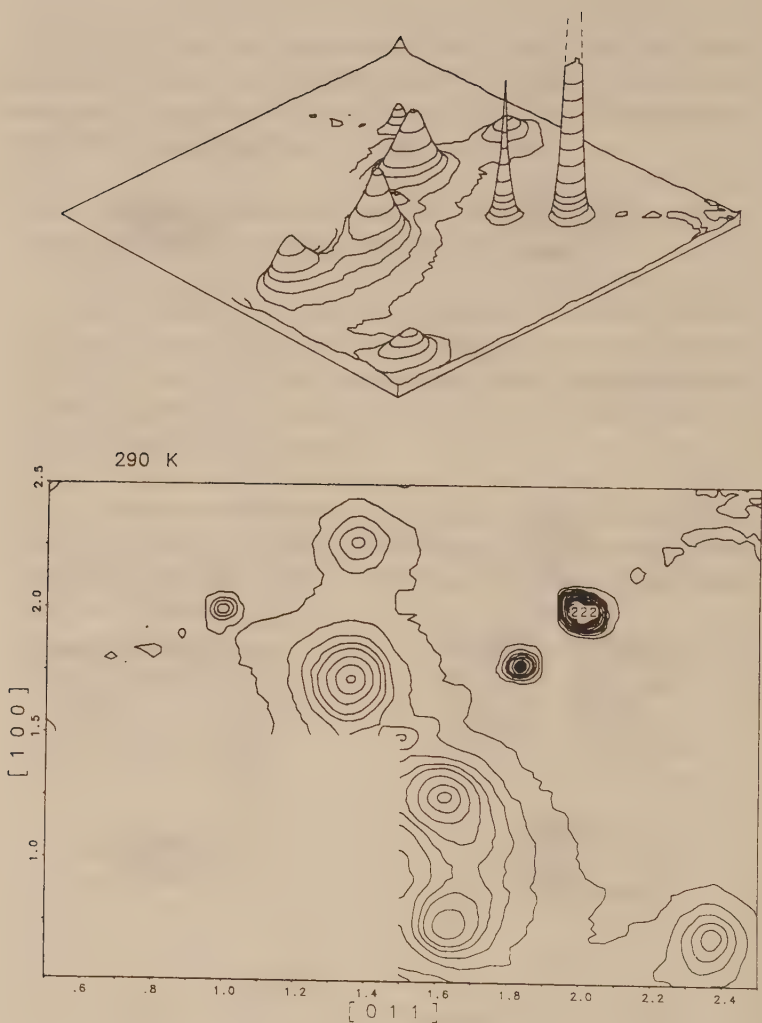


Abbildung 45: Diffuse Maxima in der (hll) -Ebene bei 290 K . Vor dem Reflex (222) liegt ein schwacher "tetragonaler" Reflex.

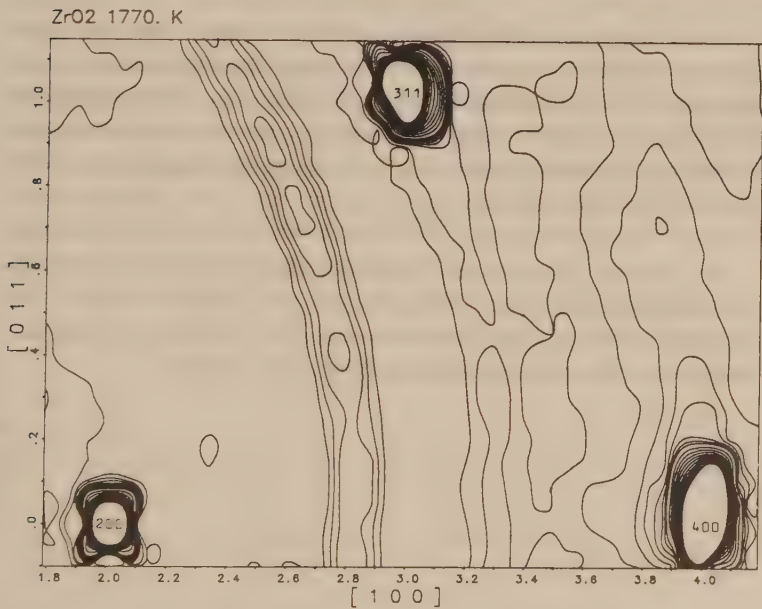
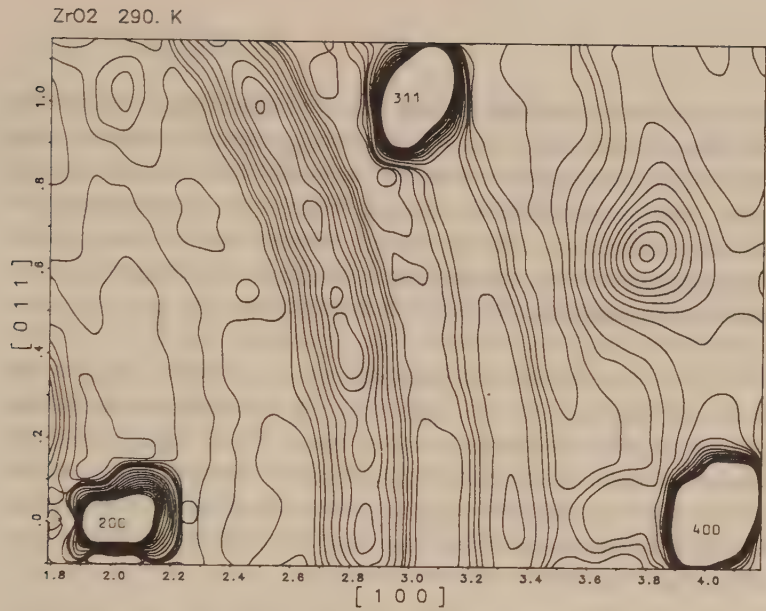


Abbildung 46: Diffuser Untergrund in der (hkl)-Ebene bei 290 K und 1770 K. Das Maximum oberhalb des Reflexes (400) verschwindet bei der hohen Temperatur. In der linken Bildhälfte ist ein "Pulverring" zu sehen, ein Streubeitrag der Kristallhalterung.

Es war *nicht* Ziel dieser Arbeit, diese Streuerscheinungen quantitativ zu erfassen bzw. einer Deutung zuzuführen. Es sei nur erwähnt, daß versucht wird [R. Neder, Dissertation], die in a) und b) genannten Phänomene über korrelierte Mikrocluster zu deuten, die um Leerstellen im Anionenteilgitter und korrespondierende Relaxationen der benachbarten Kationen und Anionen entstehen [82]. Ebenso wird versucht, die Temperaturabhängigkeit der Cluster zu erklären [Neder].

Zu den unter c) genannten Beobachtungen sei erwähnt, daß sich die beiden Reflexe bei (1,83 1,83 1,83) und (1,92 1,92 1,92) Ausscheidungen tetragonaler Minoritätsphasen zuordnen lassen. Mit den von Hannink [83] angegebenen Gitterkonstanten für die tetragonale Phase in CaO-stabilisiertem Zirkonia ergibt ein Vergleich der d -Werte die in Abbildung 43 angegebene Indizierung. Ferner sei auf die ausgeprägte Temperaturabhängigkeit des Reflexes (222) hingewiesen.

Diese kurzen abschließenden Bemerkungen sollen zeigen, daß damit das gesteckte Ziel – die qualitative Erfassung diffuser Untergrundstreuung auch bei hohen Temperaturen zu ermöglichen – erreicht worden ist. Es können somit die zur Strukturanalyse der gemittelten Struktur korrespondierenden Untersuchungen von Fehlordnungserscheinungen bis über 1800 K durchgeführt werden.

Am konkreten Beispiel des Zirkonia können so die Ergebnisse über die Splitlagen-Besetzung, Diffusionspfade, etc. ergänzt werden und durch die Aufstellung von Domänenmodellen mit möglichen Überstrukturbildungen (z. B. Leerstellenkonfiguration) erweitert werden.

9. Zusammenfassung

Für Messungen bei hohen Temperaturen wurde ein spezieller, äußerst untergrundarmer Neutronenstreuofen entwickelt. Der nach dem Spiegelheizprinzip arbeitende Ofen gestattet Messungen – auch von diffusen Streuphänomenen – bei Temperaturen bis zu 2000 K.

Kubisch stabilisiertes Zirkonia $\text{Zr}_{0,85}\text{Ca}_{0,15}\text{O}_{1,85}$ wurde mit Neutronen – Braggstreuung untersucht. Rein elastische Daten wurden bei 1170 K, 1370 K und 1770 K gesammelt und im Rahmen von Splitatom – Modellen und durch anharmonische Temperaturfaktorformalismen für die Sauerstoffatome analysiert.

Bei allen Temperaturen gibt es deutliche Abweichungen von der idealen Fluoritstruktur. Bei 1170 K und 1370 K weisen Splitatomlagen entlang $\langle 100 \rangle$ auf eine tetragonale Verzerrung – zumindest über einige Zellen – hin. Bei 1770 K gibt eine Analyse mit anharmonischen Temperaturfaktoren und Zwischengitterplätzen entlang $\langle 111 \rangle$ oder bei $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{2})$ die besten Ergebnisse. Signifikante Dichten der Sauerstoffionen (*pdf*) treten außerhalb der $(\frac{1}{4} \frac{1}{4} \frac{1}{4})$ Lagen auf, was durch ein mobiles Sauerstoffteilgitter interpretiert werden kann. Aus den Dichteverteilungen werden effektive Einteilchenpotentiale berechnet. Niedrig liegende Potentialschwellen von 0,5–0,6 eV bezeichnen die wahrscheinlichsten Diffusionspfade. Im Vergleich mit thermischen Energien stimmen diese Befunde mit einer verstärkten Ionenleitfähigkeit von kubisch stabilisiertem Zirkonia bei hohen Temperaturen überein.

Anhang

A. Technische Daten des Spiegelofens:

Abmessungen der Rotationsellipsoide (Spiegel)

große Halbachse a:	90,0 mm
kleine Halbachse b:	80,0 mm

Spiegelmittelteil:

Höhe:	82,5 mm
minimaler Durchmesser in Höhe der Probe:	140,0 mm
Wandstärke im durchstrahlten Bereich:	1,5 mm
Material:	AlMg5

Heizelemente:

2 Halogenlampen in Serie geschaltet, Lampenwendel auf Brennpunkt justierbar	
maximale Anschlußwerte pro Lampe:	120 V / 1000 W
Abmessungen der Lampenwendel:	23 x 7 mm
Leistungsaufnahme bei 1800 K:	1200 W

Kühlung:

Spiegel und Lampenfassungen wassergekühlt	
Kühlwasserverbrauch:	ca. 1 l/min
Kontrolle durch Wasser – Strömungswächter und Thermoschalter auf den Lampensockeln	
maximal zulässige Sockeltemperatur:	555 K
maximal zulässige Lampenkolbentemperatur:	999 K

Temperaturmessung:

mit Thermoelement PtRh18 (EL18, Platin30%Rhodium – Platin6%Rhodium)	
maximale Betriebstemperatur:	2073 K
Genauigkeit oberhalb 800 K (Degussa [12]):	0,5 %
Langzeitkonstanz (mehrere Wochen):	± 1 K
Reproduzierbarkeit:	± 1 K

Temperaturregelung:

Digital einstellbarer PID – Regler mit Begrenzung der Anstiegsgeschwindigkeit der Führungsgröße auf die maximale Anstiegsgeschwindigkeit der Strecke, um ein Überspringen zu vermeiden.
Dauerkurzschlußfestes Stellglied mit Phasenanschnittsteuerung (maximal 3,2 kW) und elektronischer Begrenzung des Einschaltstroms der Lampen, deren Wendeln einen sehr niedrigen Kaltwiderstand besitzen.

B. Strukturfaktorlisten

H	K	L	F (OBS)	F (CALC)
1	1	1	1.930	1.885
2	0	0	1.074	1.015
2	2	0	2.997	2.984
3	1	1	1.832	1.858
2	2	2	.328	.382
4	0	0	2.723	2.840
4	0	0	2.832	2.840
1	3	3	1.385	1.421
4	2	0	.059	.035
4	2	2	2.354	2.369
5	1	1	1.205	1.230
3	3	3	1.520	1.528
4	4	0	1.944	1.911
0	4	4	1.873	1.911
5	3	1	1.082	1.148
6	0	0	.107	.126
6	0	0	.145	.126
2	4	4	.351	.335
2	6	0	1.618	1.597
5	3	3	.651	.644
6	2	2	.298	.244
4	4	4	1.096	1.054
7	1	1	.717	.716
1	5	5	.636	.615
4	6	0	.269	.258
4	6	2	.867	.904
3	7	1	.495	.518
3	5	5	.746	.722

Strukturfaktoren Modell b: anharmonische Temperaturfaktoren, 1170 K

H	K	L	F (OBS)	F (CALC)
1	1	1	2.207	2.113
2	0	0	.909	.936
3	1	1	1.994	1.980
2	2	2	.193	.221
4	0	0	3.025	3.031
4	0	0	2.940	3.031
1	3	3	1.376	1.365
2	4	0	.096	.124
4	2	2	2.359	2.371
5	1	1	1.158	1.190
3	3	3	1.596	1.611
4	4	0	1.837	1.854
0	4	4	2.029	1.854
5	3	1	1.200	1.138
6	0	0	.219	.236
2	4	4	.364	.378
2	6	0	1.491	1.490
5	3	3	.574	.568
6	2	2	.326	.282
4	4	4	.990	.971
7	1	1	.669	.674
1	5	5	.576	.565
4	6	0	.256	.255
4	6	2	.808	.832
3	5	5	.677	.678

Strukturfaktoren Modell b: anharmonische Temperaturfaktoren, 1370 K

H	K	L	F(OBS)	F(CALC)
1	1	1	2.358	2.354
2	0	0	.939	.890
3	1	1	2.050	1.927
2	2	2	.149	.226
4	0	0	3.213	3.223
4	0	0	3.138	3.223
1	3	3	1.177	1.126
4	2	0	.150	.109
4	2	2	2.078	2.135
5	1	1	1.028	.922
3	3	3	1.296	1.299
4	4	0	1.531	1.537
0	4	4	1.405	1.537
6	0	0	.352	.244
2	4	4	.385	.244
2	6	0	.965	.953
5	3	3	.417	.389
6	2	2	.345	.277
4	4	4	.689	.533
7	1	1	.576	.407
1	5	5	.328	.353
4	6	0	.213	.222
3	5	5	.354	.359

Strukturfaktoren Modell b: anharmonische Temperaturfaktoren, 1770 K

H	K	L	F(OBS)	F(CALC)
1	1	1	1.923	1.882
2	0	0	1.068	1.015
2	2	0	2.981	2.963
3	1	1	1.825	1.842
2	2	2	.327	.350
4	0	0	2.709	2.845
4	0	0	2.822	2.845
1	3	3	1.380	1.440
4	2	0	.058	.046
4	2	2	2.345	2.356
5	1	1	1.200	1.231
3	3	3	1.514	1.492
4	4	0	1.934	1.899
0	4	4	1.866	1.899
5	3	1	1.077	1.141
6	0	0	.106	.116
6	0	0	.144	.116
2	4	4	.350	.337
2	6	0	1.610	1.584
5	3	3	.649	.636
6	2	2	.297	.256
4	4	4	1.091	1.061
7	1	1	.715	.710
1	5	5	.633	.600
4	6	0	.268	.266
4	6	2	.862	.896
3	7	1	.492	.498
3	5	5	.743	.748

Strukturfaktoren Modell d: Splitlagen <100>, 1170 K

H	K	L	F(OBS)	F(CALC)
1	1	1	2.165	2.060
2	0	0	.892	.946
3	1	1	1.956	1.928
2	2	2	.190	.186
4	0	0	2.973	2.988
4	0	0	2.885	2.988
1	3	3	1.350	1.383
2	4	0	.094	.105
4	2	2	2.314	2.311
5	1	1	1.136	1.180
3	3	3	1.565	1.549
4	4	0	1.806	1.820
0	4	4	1.990	1.820
5	3	1	1.180	1.128
6	0	0	.214	.238
2	4	4	.357	.388
2	6	0	1.466	1.449
5	3	3	.563	.543
6	2	2	.320	.304
4	4	4	.971	.960
7	1	1	.656	.675
1	5	5	.565	.532
4	6	0	.252	.238
4	6	2	.794	.826
3	5	5	.664	.715

Strukturfaktoren Modell d: Splitlagen <100>, 1370 K

H	K	L	F(OBS)	F(CALC)
1	1	1	2.310	2.398
2	0	0	.920	.944
3	1	1	2.009	1.902
2	2	2	.146	.227
4	0	0	3.004	2.988
4	0	0	3.075	2.988
1	3	3	1.153	1.197
4	2	0	.140	.140
4	2	2	2.036	2.047
5	1	1	1.007	.955
3	3	3	1.270	1.308
4	4	0	1.431	1.412
0	4	4	1.377	1.412
6	0	0	.345	.357
2	4	4	.377	.271
2	6	0	.902	.929
5	3	3	.408	.358
6	2	2	.338	.290
4	4	4	.675	.687
7	1	1	.564	.434
1	5	5	.322	.345
4	6	0	.199	.226
3	5	5	.347	.449

Strukturfaktoren Modell d: Splitlagen <100>, 1770 K

H	K	L	F (OBS)	F (CALC)
1	1	1	2.279	2.280
2	0	0	.908	.910
3	1	1	1.982	1.982
2	2	2	.144	.123
4	0	0	2.998	3.008
4	0	0	3.034	3.008
1	3	3	1.137	1.180
4	2	0	.140	.138
4	2	2	2.009	2.014
5	1	1	.994	.960
3	3	3	1.253	1.255
4	4	0	1.429	1.415
0	4	4	1.358	1.415
6	0	0	.340	.388
2	4	4	.372	.333
2	6	0	.900	.903
5	3	3	.403	.400
6	2	2	.334	.327
4	4	4	.666	.633
7	1	1	.557	.435
1	5	5	.317	.360
4	6	0	.199	.199
3	5	5	.342	.427

Strukturfaktoren Modell e:

Zwischengitterplatz ($\frac{1}{4} + \Delta x, \frac{1}{4} + \Delta x, \frac{1}{4} + \Delta x$), 1770 K

H	K	L	F(OBS)	F(CALC)
1	1	1	2.213	2.222
2	0	0	.881	.871
3	1	1	1.924	1.957
2	2	2	.139	.088
4	0	0	2.954	2.947
4	0	0	2.946	2.947
1	3	3	1.104	1.105
4	2	0	.138	.138
4	2	2	1.950	1.893
5	1	1	.965	.920
3	3	3	1.216	1.188
4	4	0	1.407	1.400
0	4	4	1.319	1.400
6	0	0	.330	.317
2	4	4	.361	.356
2	6	0	.887	.898
5	3	3	.391	.391
6	2	2	.324	.295
4	4	4	.647	.636
7	1	1	.541	.411
1	5	5	.308	.280
4	6	0	.196	.212
3	5	5	.332	.372

Strukturfaktoren Modell f: Zwischengitterplatz ($1/4 1/4 1/2$), 1770 K

Literaturverzeichnis

- [1] Bowman, M. G.; Hull, D. E.; Witterman, W. G.; Arnold, G. P.; Bowman, A. L.: *Rev. Sci. Instrum.* **37** (1966) 1543 – 1544
- [2] Holland, L.: *Vacuum Deposition of Thin Films* (Wiley, New York, 1961)
- [3] West, K. W.: *J. Vac. Sci. Technol.*, Vol. **17**, No. 6 (1980) 1382 – 1383
- [4] Olesen, M. C.; Elbek, B.: *Nuclear Physics* **15** (1960) 134 – 142
- [5] Aldebert, P.; Badie, J. – M.; Traverse, J. – P.; Buevoz, J. – L.; Roult, G.: *Rev. int. Htes Temp. et Refract.* **12** (1975) 307 – 319
- [6] Hutchings, M. T.; Clausen, K.; Hayes, W.; Mac – Donald, J. E.; Osborn, R.; Schnabel, P.: *Revue Phys. Appl.* **19** (1984)
- [7] Horiuchi, H.; Schultz, A. J.; Leung, C. W.; Williams, J. M.: *Acta Cryst.* **B40** (1984) 367 – 372
- [8] Aldebert, P.: *Revue Phys. Appl.* **19** (1984) 649 – 662
- [9] Eyer, A.; Zimmermann, H.; Nitsche, R.: *ESA Esp. Pub.* **114** (1976) 241
- [10] Woolfson, M. M.: *An Introduction to X – Ray Crystallography* (Cambridge University Press 1970) 163
- [11] Hamilton, W. C.: *International Tables for X – Ray Crystallography* Vol. **IV**, (Kynoch Press, Birmingham 1974) 275 – 279
- [12] Degussa, Firmenschrift Thermopaare, Liste T102, DIN 43710, DIN 43732
- [13] Subbarao, E. C.: *Advances in Ceramics*, Vol. **3** (1981) 1 – 24
Hrsg.: Heuer, A. H.; Hobbs, L. W.
The American Ceramic Society, Columbus, Ohio
- [14] Hausner, H.: *Magazin Neue Werkstoffe* **1** (1987) 28 – 32, Magazin Verlag Kronberg
- [15] Bowen, H. K.: *Spektrum der Wissenschaft, Neue Werkstoffe* (1987) 112 – 120
- [16] Küstner, D.: *Mitteilung XIV der Kommission für Geowissenschaftliche Gemeinschaftsforschung, DFG* (1986) 105 – 116
- [17] Claussen, N.: *Z. Werkstofftechnik* **13** (1982) 138 – 147
- [18] Bartsch, C.: *Magazin Neue Werkstoffe* **1** (1987) 6 – 10, Magazin Verlag Kronberg
- [19] Nernst, W.: *Z. Elektrochem* **6** (1899) 41
- [20] Rohr, F. J.: *Material Science Series, Solid Electrolytes*
Hrsg.: Hagenmüller, P.; Gool, W. V. (Academic Press, New York, 1978) 431 – 450
- [21] Faucher, M.; Dembinski, K.; Anthony, A. M.: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, Vol. **49**, No. 8 (1970) 707 – 709
- [22] Fleming, W. J.: *J. Electrochem. Soc.*, Vol. **124**, No. 1 (1977) 21 – 28
- [23] Nassau, K.: *Lapidary Journal* Vol. **35**, No. 6 (1981) 1194 – 1214
- [24] Ramdohr, P.; Strunz, H.: *Klockmanns Lehrbuch der Mineralogie*, 15. Aufl., F. Enke Verlag Stuttgart (1967)
- [25] McCullough, J. D.; Trueblood, K. N.: *Acta Cryst.* **12** (1959) 507 – 511
- [26] Smith, D. K.; Newkirk, H. W.: *Acta Cryst.* **18** (1965) 983 – 991

- [27] Rühle, M.; Heuer, A. H.: *Advances in Ceramics*, Vol. 12 (1983) 14 – 32
Hrsg.: Claussen, N.; Rühle, M.; Heuer, A. H.
The American Ceramic Society, Columbus, Ohio
- [28] Teufer, G.: *Acta Cryst.* 15 (1962) 1187
- [29] Barker, W. W.; Bailey, F. P.; Garrett, W.: *J. Solid State Chem.* 7 (1973) 448 – 453
- [30] Smith, D. K.; Cline, C. F.: *J. Am. Cer. Soc.* 45 (1962) 249 – 250
- [31] Wagner, C.: *Naturwissenschaften* 31 (1943) 265 – 268
- [32] Hund, F.: *Z. Phys. Chem.* 199 (1952) 142 – 151
- [33] Tien, T. Y.; Subbarao, E. C.: *J. Chem. Phys.* 39 (1963) 1041 – 1047
- [34] Carter, R. E.; Roth, W. L.: *Electromotive Force Measurements in High Temperature Systems*, 125 – 144
Hrsg.: Alcock, C. B. (Elsevier, New York, 1968)
- [35] D.Steele & B.E.F.Fender, *J. Phys. C., Solid State Phys.* 7 (1974), 1
- [36] Allpress, J. G.; Rossel, H. J.: *J. Solid State Chem.* 15 (1975) 68 – 78
- [37] Michel, D.: *Mat. Res. Bull.* 8 (1973) 943
- [38] Hudson, B.; Moseley, P. T.: *J. Solid State Chem.* 19 (1976) 383 – 389
- [39] Faber, J.; Mueller, M. H.; Cooper, B. R.:
Phys. Rev. B17, No. 12 (1978) 4884 – 4888
- [40] Morinaga, M.; Cohen, J. B.; Faber, J.: *Acta Cryst.* A35 (1979) 789 – 795
- [41] Hamilton, W. C.: *Acta Cryst.* 18 (1965) 502 – 510
- [42] Morinaga, M.; Cohen, J. B.; Faber, J.: *Acta Cryst.* A36 (1980) 520 – 530
- [43] Cohen, J. B.; Morinaga, M.; Faber, J.: *Solid State Ionics* 3/4 (1981) 61 – 63
- [44] Butler, V.; Catlow, C. R. A.; Fender, B. E. F.:
Radiation Effects 73 (1983) 273 – 277
- [45] Catlow, C. R. A.: *Solid State Ionics* 12 (1984) 67 – 73
- [46] Shih – Ming Ho : *Materials Science and Engineering* 54 (1982) 23 – 29
- [47] Stubican, V. S.; Corman, G. S.; Hellman, J. R.; Senft, G.:
Advances in Ceramics, Vol. 12 (1983) 96 – 106
Hrsg.: Claussen, N.; Rühle, M.; Heuer, A. H.
The American Ceramic Society, Columbus, Ohio
- [48] Hellman, J. R.; Stubican, V. S.: *J. Am. Cer. Soc.* 66 (1983) 260 – 264
- [49] Marder, J. M.; Mitchell, T. E.; Heuer, A. H.: *Acta metall.* 31 (1983) 387 – 395
- [50] Hngas, J.; Mitchell, T. E.; Heuer, A. H.:
Advances in Ceramics, Vol. 12 (1983) 107 – 117
Hrsg.: Claussen, N.; Rühle, M.; Heuer, A. H.
The American Ceramic Society, Columbus, Ohio
- [51] Aldebert, P.; Traverse, J. – P.: *J. Am. Cer. Soc.* 68 (1985) 34 – 40
- [52] Osborn, R.; Andersen, N. H.; Claussen, K.; Hackett, M. A.;
Hayes, W.; Hutchings, M. T.; Macdonald, J. E.; : *Mat. Sci. Forum* (1986) 55 – 62
- [53] Aleksandrov, V. I.; Osiko, V. V.; Prokhorov, A. M.; Tatarintsev, V. M.:
Vestn. Akad. Nauk SSSR 12 (1973) 29 ff.

- [54] Diehl, R.: Z. Dt. Gemmol. Ges., Jg. 28, Nr.: 1 (1979) 3 – 20
- [55] Aleksandrov, V. I.; Osiko, V. V.; Prokhorov, A. M.; Tatarintsev, V. M.: Current Topics in Material Science, Vol. 1, Kap. 6 (1978) 421 – 480
North – Holland Publishing Company
- [56] Bosshart, G.: J. Gemm., XVI, 4 (1978) 244 – 256
- [57] Boysen, H.: Dissertation, LMU München, 1977
- [58] Perry, C.H.; Feinberg, A.; Currat, R.: ILL Report 07 – 03 – 154 (1981)
- [59] Adlhart, W.; Frey, F.; Schneider, J.: J. Phys. E 11 (1962) 433 – 436
- [60] Axe, J. D.; Hastings, J. D.: Acta Cryst. A39 (1983) 593 – 594
- [61] Darwin, C. G.: Phil. Mag. 43 (1922) 800
- [62] Becker, P. J.; Coppens, P.: Acta Cryst. A30 (1974) 129 – 153
- [63] Zachariasen, W. H.: Acta Cryst. 23 (1967) 558
- [64] Johnson, C. K. in "Thermal Neutron Diffraction"
Hrsg.: Willis, B. T. M. (Oxford University Press, 1970)
- [65] Willis, B. T. M.; Pryor, A. W.: "Thermal Vibrations in Crystallography"
(Cambridge University Press, 1975)
- [66] Johnson, C. K.; Levy, H. A.: International Tables for X – Ray Crystallography
Vol. IV. (Kynoch Press, Birmingham 1974) 311
- [67] Zucker, U. H.; Perenthaler, E.; Kuhs, W. F.; Bachmann, R.; Schulz, H.:
J.Appl.Cryst. 16 (1983) 358
- [68] Bachmann, R.; Schulz, H.: Acta Cryst. A40 (1984) 668
- [69] Willis, B. T. M.: Acta Cryst. A25 (1969) 227 – 300
- [70] Abrahams, S. C.: Acta Cryst. A25 (1969) 165
- [71] International Tables for X – Ray Crystallography
Vol. I. (Kynoch Press, Birmingham 1965) 338
- [72] Koester, L.; Yelon, W. B.: Neutron Diffraction Letters (1983)
- [73] Bacon, G. E.: Neutron Diffraction (Clarendon Press Oxford, 1975)
- [74] Bachmann, R. in "Untersuchung schneller Ionenleiter mit Hilfe elast.
Röntgen – oder Neutronenbeugung", (Verlag W.Girardet, Essen, 1984)
- [75] Schulz, H.: Ann. Rev. Mater. Sci. 12 (1982) 351 – 376
- [76] Cheetham, A. K.: in "Nonstoichiometric Oxides" 3
Hrsg.: Sørensen, O. T. (Academic Press, New York, 1981)
- [77] Nakamura, A.; Wagner, J. B.: J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 2325 – 2333
- [78] Lorenz, G.; Frey, F.; Schulz, H.; Boysen, H.: Solid State Ionics (im Druck)
- [79] Etsel, T. H.; Flengas, S. N.: Chem. Rev. 70 (1970) 339 – 376 3
- [80] Kilner, J. A.; Brook, R. J.: Solid State Ionics 6 (1982) 237 – 252
- [81] Advances in Ceramics, Vol. 12 (1983)
Hrsg.: Claussen, N.; Rühle, M.; Heuer, A. H.
The American Ceramic Society, Columbus, Ohio
- [82] Neder, R.; Frey, F.; Schulz, H.: Z. Krist. (im Druck)
- [83] Hannink, R. H. J.: J. Mater. Sci. 13 (1978) 2487 – 2496

Herrn Prof. Dr. F. Frey gilt mein aufrichtiger Dank für die Anregung zu dieser Arbeit, sein stetes Interesse an ihrem Fortgang, seine tatkräftige Unterstützung und viele klärende Diskussionen.

Herrn Prof. Dr. H. Jagodzinski danke ich für die Förderung dieser Arbeit und für die Gelegenheit, sie im Rahmen des Instituts durchzuführen.

Herrn Prof. Dr. H. Schulz danke ich für die Möglichkeit, die Untersuchungen fortzuführen und das Interesse, das er dieser Arbeit entgegengebracht hat und für viele wertvolle Hinweise.

Herrn Dr. H. Boysen und allen Mitgliedern der Neutronengruppe danke ich für viele hilfreiche Gespräche und gute Zusammenarbeit.

Den Mitarbeitern der Institutswerkstatt danke ich für die Unterstützung beim Bau des Ofens und für die schnelle Ausführung der mechanischen Arbeiten.

Dem Reaktorbetrieb des Forschungsreaktors München/Garching danke ich für die Neutronen.

Das Gesamtprojekt wurde mit Mitteln des Bundesministeriums für Forschung und Technologie (03-B02 A04) gefördert.

Lebenslauf

- 19.03.1944 geboren in Krummau/CSSR
- 1946 Ausweisung nach Deutschland
- 1950 – 1954 Besuch der Grundschule in Eckartsweiler,
 Kreis Öhringen, ab 1952 in Ulm
- 1954 – 1963 Besuch des Kepler – Gymnasiums in Ulm
 Abschluß: Abitur
- 01.04.1963 – Industriepraktikum im Forschungsinstitut
31.07.1963 der Firma Telefunken in Ulm
- 01.10.1963 – Studium an der Technischen Hochschule Stuttgart,
30.09.1965 Fachrichtung: Elektrotechnik
- 01.10.1965 – Wehrdienst
30.09.1967
- 23.10.1967 Einschreibung an der Universität München,
 Fachrichtung: Physik
- 10.10.1973 Studienfachwechsel zur Mineralogie
- 26.02.1975 Diplom – Vorprüfung für Mineralogie
- 20.11.1978 Diplom – Hauptprüfung für Mineralogie
 an der Universität München
- 01.12.1978 Beginn des Promotionsstudiums
 Fachrichtung: Kristallographie
- 01.07.1979 – Wissenschaftlicher Angestellter am
28.02.1986 Institut für Kristallographie und Mineralogie
 der Universität München

